Série A, nº 3903
Nº d'ordre
4754

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre HAYMANN

1re THÈSE

Étude de l'attaque sélective d'un cristal métallique par des ions argon de faible énergie

2me THÈSE. — **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 29 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. TRILLAT *Président*
BENARD, CASTAING } *Examinateurs*

ÉDITIONS MÉTAUX
32, Rue du Maréchal-Joffre, St-Germain-en-Laye (S.-&-O.)

Série A, n° 3903
N° d'ordre
4754

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre HAYMANN

1re THÈSE

Étude de l'attaque sélective d'un cristal métallique par des ions argon de faible énergie

2me THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Soutenues le 29 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. TRILLAT *Président*
BENARD, CASTAING } *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538121_0032

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

MM.	G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	DE BROGLIE ..	T	Théories physiques.
	PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
	GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
	PRÉVOST	T	Chimie organique.
	CHAUDRON ..	T	Chimie appliquée.
	WYART	T	Minéralogie et cristallogr.
	TEISSIER	T	Zoologie.
	MANGENOT ..	T	Biologie végétale (Orsay).
	P. AUGER ..	T	Physique quantique et relativité.
	MONNIER	T	Physiologie générale.
	PIVETEAU	T	Paléontologie.
	ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
	H. CARTAN ..	T	Mathématiques (E.N.S.).
	LAFFITTE	T	Chimie générale.
	FAVARD	T	Géométrie supérieure.
	COULOMB	T	Physique du globe.
	Mlle COUSIN..	T	Biologie animale. (S.P.C.N.).
	CHRÉTIEN ..	T	Chimie minérale.
	P. DRACH....	T	Zoologie.
	KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
	EPHRUSSI ..	T	Génétique.
	RIVIÈRE	T	Géologie et sédimentation (S.P.C.N.) (Orsay).
	GAUTHERET ..	T	Biologie végétale (P.C.B.).
	R. LUCAS		Recherches physiques.
	A. THOMAS ..	T	Biologie cellulaire.
	ARNULF	T	Optique appliquée.
	M. MORAND..	T	Enseignement de physique.
	SOLEILLET ..	T	Physique (P.C.B.).
	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
	DANJON	T	Astronomie.
	PETIT	T	Biologie maritime.
	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
	GALLIEN	T	Embryologie.
	EICHHORN ..	T	Botanique.
	DE CUGNAC ..	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
	THELLIER ..	T	Physique du globe.
	L'HÉRITIER ..	T	Biologie générale (Orsay).
	GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
	PONCIN	T	Mécanique générale.
	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
	QUELET	T	Chimie organique.
	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
	CHAMPETIER..	T	Chimie macromoléculaire.
	CUVILLIER ..	T	Micropaléontologie.
	JUNG	T	Pétrographie.
	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
MM.	JACQUINOT ..	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
	DESTOUCHES..	T	Théories physiques.
	AMIEL	T	Chimie générale.
	HOCART	T	Minéralogie et cristallogr.
	J.-P. MATHIEU	T	Physique (optique).
	COUTEAUX ..	T	Biologie animale (P.C.B.).
	MAY	T	Zoologie (Orsay).
	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
	FELDMANN ..	T	Biologie végétale marine.
	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
	JOST	T	Physiologie comparée.
	FORTET	T	Calcul de probabilités et physique mathématique.
	SCHWARTZ ..	T	Calcul différentiel et intégral.
	CHOUARD ..	T	Physiologie végétale.
	MALAVARD ..	T	Aviation.
	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
	NORMANT ..	T	Synthèse organique générale.
	BENARD	T	Chimie minérale
	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
	SOULAIRAC ..	T	Psychophysiologie.
	ULRICH	T	Physiologie végétale.
	MARÉCHAL ..	T	Optique théorique et appliquée.
	KIRRMANN ..	T	Théories chimiques.
	CHADEFAUD ..	T	Botanique.
	Mlle LE BRETON	T	Phyiosologie de la nutrition.
	SALEM	T	Mathématiques générales.
	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS ..	T	Anatomie et histologie comparées.
	EHRESMANN ..	T	Topologie algébrique.
	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
	GLANGEAUD ..	T	Géographie physique et géologie dynamique.
	GODEMENT ..	T	Mathématiques (M.P.C.).
	PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
	ROCH (E.) ..	T	Géologie.
	SCHATZMANN..	T	Astrophysique.
	TERMIER	T	Paléontologie stratrigraphique.
	ZAMANSKY ..	T	Mathématiques générales.
	LENNUIER ..	T	Physique (M.G.P.)
	RIZET		Génétique (Orsay).
	ROUTHIER ..	T	Géologie appliquée.
	Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
	SOUCHAY	T	Chimie générale.
	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
	BRUSSET		Chimie systématique.

MM.	M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
	Mme Chaix ..	T	Chimie biologique.
	Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.).
	Piaux	T	Chimie (M.P.C.).
	Brun	T	Mécanique expérimentale des fluides.
	Lederer	T	Chimie biologique.
	Mme Dubreil.	T	Mathématiques.
	Mme Lelong .	T	Mathématiques (E.N.S.).
	Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
	Cotte	T	Physique électricité.
	Dubois J. E.	T	Chimie organique.
	Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
	Michel A. ..	T	Chimie générale (Orsay).
	Olmer	T	Energétique générale.
	Rouault	T	Electricité (Orsay).
	Gauthier ..	T	Mécanique appliquée.
	Barchewitz .	T	Chimie physique.
	Brossel	T	Physique atomique.
	Buser		Physiologie comparée.
	Camus		Physiologie vég. (B.M.P.V.).
	Castaing ..	T	Physique (Orsay)
	Curien	T	Minéralogie et cristallographie.
	Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay).
	Noirot		Evolution des êtres organisés.
	Pannetier ..	T	Chimie générale (Orsay).
	Possompes ..	T	Zoologie.
	Pullmann ..	T	Chimie théorique.
	Teillac	T	Physique nucléaire et radioactivité.
	Tonnelat ..	T	Biologie physico-chimique.
	Ville	T	Econométrie.
	Willemart ..		Chimie (P.C.B.).
	Dodé	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
	Freymann ..	T	Physique - Recherches.
	Guinochet ..	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
	Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
	Mlle Josien..	T	Chimie (S.P.C.N.).
	Chevalley ..	T	Géométrie algébrique et théorique des groupes.
	Arnoult	T	Electronique (Orsay).
	Chapelle ..	T	Physique (M.P.C.), Orsay.
	Delange	T	Mathématiques (Orsay).
	Deny	T	Mathématiques gén. (Orsay)
	Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
	Lucas G. ..	T	Géologie.
	Allard	T	Chimie physique.
	Berthelot ..	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
	Bricard	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme	Albe-Fessard		Psycho-physiologie.
	Friedel		Physique des solides (Orsay).
	M. Julia		Etude des molécules organiques complexes.
	Lender	T	Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
	Magat		Physico-chimie des rayonnements.
	Mlle Quintin	T	Electrochimie.
MM.	Monod	T	Chimie du métabolisme.
	Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
	De Possel ..	T	Analyse numérique.
	Charlot	T	Chimie analytique.
	Haissinsky ..	T	Radiochimie.
	Lemée	T	Physiol. végétale (B.M.P.V.) (Orsay).
	Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
	Chatelet M.		Chimie (P.C.B.).
	Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
	Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
	Michel (Louis		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
	Bergerard		Zoologie (Orsay).
	Bertein		Electronique (Orsay).
	Bouissières		Chimie de radioéléments (Orsay).
	Mme Couture		Thermodynamique et mécanique physique.
	Ellenberger		Géologie appliquée.
	Franc		Biologie animale (P.C.B.).
	Schnell ..		Botanique tropicale (Orsay).
	Stolkowski		Physiologie générale.
	Acher		Chimie biologique (Orsay).
	Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
	Beaumont ..		Biologie animale (S.P.C.N.).
	Blamont		Géophysique ionosphère.
	Bourreau ..		Botanique.
	Curie D. ..		Physique (M.G.P.).
	Durant-Delga		Géologie
	Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
	Heller		Physiologie végétale.
	Tortrat		Calcul des probabilités.
	Cailleux ..		Géologie (S.P.C.N.).
	Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
	Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
	Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mme Choquet-Bruhat ..	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	Mlle Veil ..		Physiologie générale.
	Lwoff	T	Microbiologie.
	Siestrunck..	T	Méc. phys. et expérimentale.
	Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucl.
	Brochard ..	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
	Cabannes ..	T	Mécanique générale.
	Lesieur	T	Mathémat. (M.P.C.) (Orsay).
	Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
	Caire		Géographie physique et géologie dynamique.
	Comolet ..		Mécanique des fluides.
	Corabœuf ..		Physiologie animale.
	Delloue		Physique de l'exosphère.
	Gorenflot ..		Botanique II (Orsay).
	Houillon ..		Biologie animale (P.C.B.).
	Jullien J. ..		Chimie (P.C.B.).
	Malgrange ..		Techn. math. de la physique.
	Olivier		Anthropologie.
	Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
	Blanc-Lapierre		Physique (E.N.S.) (Orsay).

Secrétaire général ..... R. Poullain.

A M. J.-J. TRILLAT

Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Directeur du laboratoire de rayons X du C.N.R.S. à Bellevue

EN HOMMAGE RESPECTUEUX

A MES PARENTS,
EN TÉMOIGNAGE D'AFFECTION
ET DE PROFONDE GRATITUDE

Ce travail a été effectué au laboratoire de rayons X du C.N.R.S. à Bellevue dirigé par M. le professeur Trillat, membre de l'Institut.

Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude pour les encouragements et l'aide qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces années de recherches.

C'est également pour moi un vif plaisir et un agréable devoir que de remercier M. H. Gervais, ingénieur, qui dirige l'atelier du laboratoire, dont la grande compétence technique a souvent été mise à contribution, ainsi que Mme C. Waldburger qui m'a apporté une collaboration constante et efficace et une aide toujours souriante. Je remercie également tous ceux qui, au laboratoire comme à l'extérieur, m'ont facilité l'accomplissement de mon travail.

C'est ainsi que je n'aurai garde d'oublier M. le professeur W. J. Moore, de l'Université d'Indiana (U.S.A.) et M. l'ingénieur principal R. Cunningham, du Département des Mines d'Ottawa (Canada), dont les amicales collaborations ne se sont jamais démenties depuis le début de ces recherches. J'exprime enfin ma sincère reconnaissance à M. Salesse, directeur du Département de Métallurgie du Centre d'Etude Nucléaire de Saclay, dont l'appui bienveillant a beaucoup facilité une partie de la réalisation expérimentale.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE

1° Schéma de montage.
2° Source ionique.
Description.
Divergence du faisceau.
Valeur du flux au niveau de la cible.
3° Porte-objet chauffant.
4° Microscope optique.
5° Autres appareillages utilisés.

CHAPITRE II

CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES A TOUTE ETUDE SUR L'ATTAQUE SELECTIVE

A - *Influence de l'atmosphère résiduelle sur l'attaque ionique.*
1° Introduction.
2° Aspects généraux.
3° Etude du phénomène de passivation.
4° Etude des « germes ».
Influence du flux ionique.
Influence de la pression partielle en oxygène.
Influence de l'ion incident.
Influence du métal bombardé.

B - *Action des ions sur le réseau cristallin du métal.*
1° Echauffement.
2° Désorientation.
3° Phénomène de redéposition.

C - *Introduction à l'attaque sélective.*
1° Choix des échantillons.
2° Paramètres qui agissent sur l'attaque.
3° Intérêt des études par diffraction et microscopie électroniques.
4° Mode de préparation des échantillons.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ATTAQUE SELECTIVE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

A - *Aspects des diagrammes.*
1° Elongations principales.
2° Elongations secondaires.

B - *Effets d'une variation de l'angle d'attaque du faisceau ionique sur l'aspect des diagrammes.*
1° Choix de l'orientation de l'échantillon.
2° Comparaison entre les deux types d'élongations.
3° Rappel des principaux résultats.

C - *Interprétation des diagrammes.*
1° Elongations principales.
2° Elongations secondaires.
3° Conclusion.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ATTAQUE SELECTIVE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

A - *Propriétés vectorielles.*
1° Trièdre principal et directions fondamentales.
2° Plans cristallins révélés par le bombardement ionique.
Méthode.
Détermination des plans passant par les directions préférentielles.
Détermination des autres plans.

B - *Propriétés scalaires.*
1° Introduction à la « pseudo-période ».
Généralités.
Nature des « têtards » ou « fer de lance ».
2° Etude de la pseudo-période.
Définition.
Calcul de la pseudo-période.
Variation de la pseudo-période avec la direction du faisceau ionique et avec la densité des ions.

C - *Conclusion.*

CHAPITRE V

ETUDE THEORIQUE DE L'ATTAQUE SELECTIVE COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

A - *Généralités.*
1° Pointes thermiques et quantités de mouvement.
2° Base physique du calcul.
3° Etude statistique du phénomène de pulvérisation cathodique.

B - *Etude des chaînes de focalisation ou « focusons ».*
1° Formation des focusons.
2° Propriétés des focusons.
Energie transmise par les focusons.
Longueur des focusons :
a) Interaction entre focusons et réseau.
b) Rupture de chaîne.
c) Interaction entre deux focusons.
Probabilité de production d'un focuson.
Distribution de la longueur des focusons.

C - *Comparaison entre la théorie et l'expérience.*
1° Influence de la direction d'attaque des ions.
2° Influence de la densité.
3° Longueur des focusons.

CONCLUSION GENERALE

Etude de l'attaque sélective d'un cristal métallique par des ions argon de faible énergie

par P. HAYMANN

Introduction

Il faut revenir cinquante ans en arrière pour obtenir les premiers renseignements sur le phénomène de pulvérisation cathodique trouvé pourtant par Pluecker dès 1858 [1]; et ce n'est vraiment que depuis quelques années qu'une étude systématique en a été entreprise. Fixons à 1956, année où a paru une bibliographie détaillée faite par Wehner [2], le début de cette nouvelle période. Cette date, très proche, et la complexité du phénomène nous permettent de comprendre pourquoi la pulvérisation cathodique est un phénomène encore très mal connu, qui n'a pu réellement être abordé qu'après différents perfectionnements techniques, surtout dans le domaine du vide.

C'est également en raison de ce manque d'information que nous avons été obligé de modifier notre appareillage en fin d'étude, pour pouvoir tenir compte de certains résultats acquis entre temps et qui ne sont pas encore complètement exploités.

Cependant, pour donner à l'exposé une plus grande clarté, nous l'avons divisé en cinq chapitres, le premier étant une description de l'appareillage actuel avec ses principales caractéristiques. Le deuxième chapitre est un exposé des effets du vide résiduel et des ions sur le réseau au cours du bombardement. Les troisième et quatrième exposent les résultats de l'étude de l'attaque sélective par diffraction et microscopie électroniques. L'interprétation des résultats fait l'objet du cinquième chapitre, et les différents calculs sont donnés en annexes.

Nous emploierons indifféremment dans la suite de cet exposé, les mots de « pulvérisation cathodique » ou de « bombardement ionique » parce qu'ils recouvrent en réalité les mêmes phénomènes.

CHAPITRE PREMIER

Appareillage

Il se compose essentiellement d'une section de bombardement (3) (fig. 1) montée sur un diffracteur Trüb Tauber à la place de la section de diffraction usuelle. Le vide dans l'appareil avant bombardement est de l'ordre de 10^{-5} mm de Hg. Pendant le bombardement et dans la section, la pression remonte jusqu'à 4×10^{-4} mm Hg.

1° SCHÉMA DE MONTAGE

Nous avons construit cette section pour pouvoir :

a) Donner une orientation quelconque à l'échantillon au cours du bombardement;

b) Chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 1 500 °C, et le faire tourner pendant ce chauffage à une vitesse angulaire de un à deux tours par seconde;

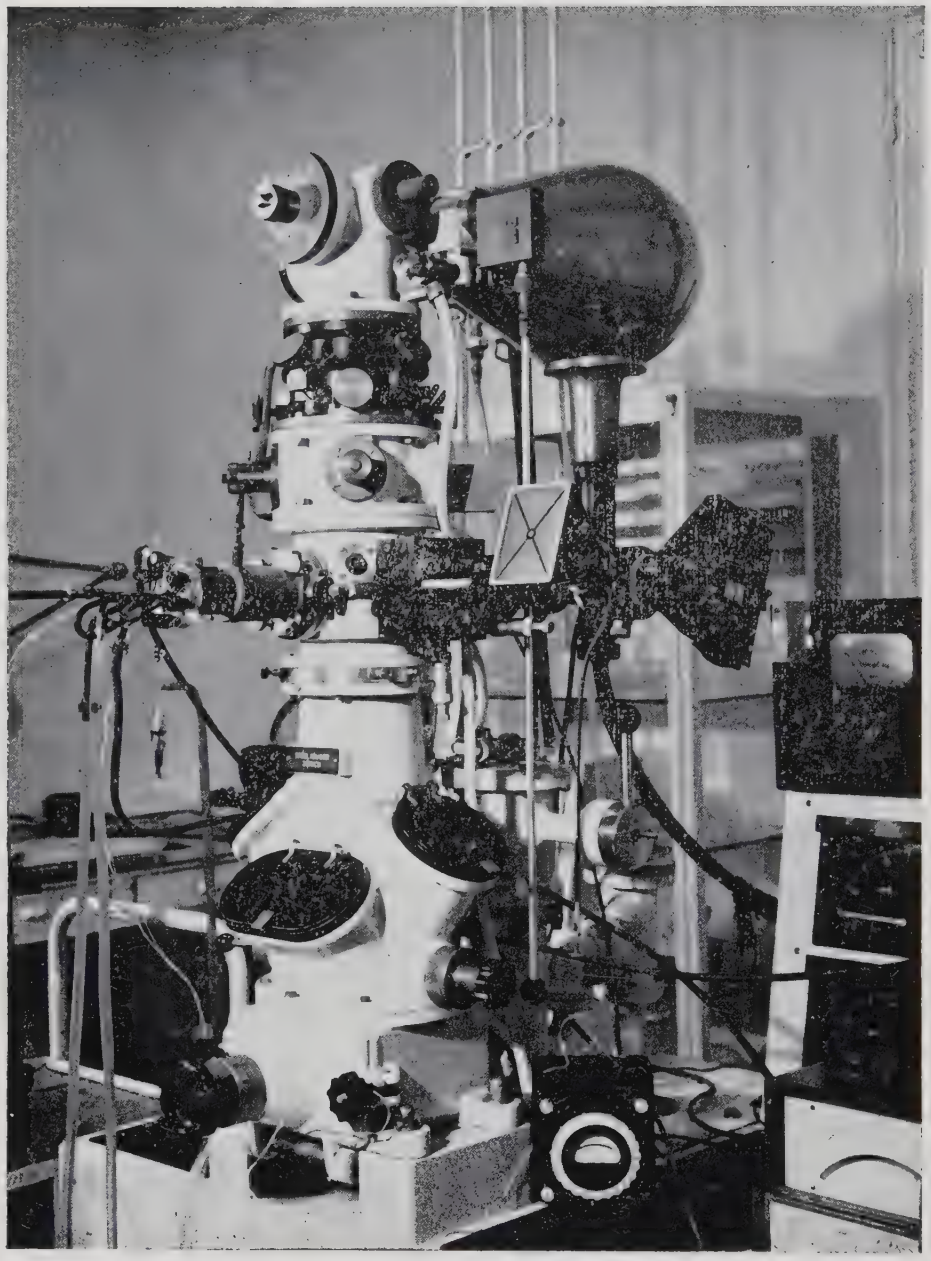


FIG. 1
Vue d'ensemble de l'appareillage.

c) L'observer par microscopie optique *in situ* sans avoir à détruire le vide au cours de l'expérience;

d) Permettre la diffraction simultanée lorsque cette section est montée sur un diffracteur;

e) Permettre l'introduction au niveau de l'échantillon d'un gaz quelconque au moyen d'une fuite réglable fixée sur le four.

L'axe du faisceau ionique est donc toujours perpendiculaire à l'axe du faisceau d'électrons selon la disposition proposée pour la première fois par Fert et Trillat[4, 5]. Mais par suite des mouvements relatifs de l'échantillon et des faisceaux d'ions, d'électrons et de photons, nous avons adopté la disposition de la fig. 2.

Il n'est donc pas possible de bombarder l'échantillon et de l'observer simultanément par microscopie optique. Après une attaque sous incidence normale, il faut en effet le

faire tourner de 180° pour l'observer au microscope optique. Un examen simultané est d'ailleurs difficilement concevable parce que le décapage ionique produirait une redéposition de matière sur les surfaces optiques et empêcherait rapidement toute observation. Mais cette limitation n'est pas gênante, le passage d'une position à l'autre pouvant s'effectuer en quelques secondes; dans ces conditions, aucune transformation visible de l'objet n'est à craindre. La fenêtre d'accès au microscope optique est masquée pendant le bombardement par un écran escamotable. Cette fenêtre est constituée par une lame de quartz à faces parallèles de 2 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre appuyée sur un joint torique qui assure l'étanchéité de l'enceinte.

Il est, par contre, possible d'obtenir le diagramme de diffraction de la surface de l'échantillon au cours du bombardement ou pendant l'observation optique.

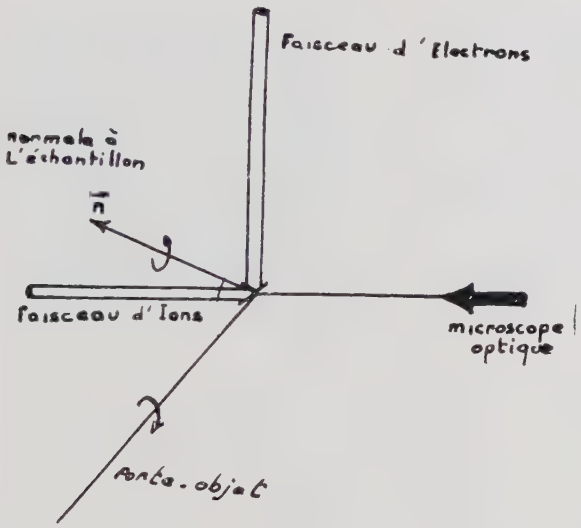


FIG. 2
Schéma indiquant la disposition des différents accessoires et les degrés de liberté.

2° SOURCE IONIQUE

a) Description

Il s'agit d'un canon dont la description a déjà été faite par J.-J. Trillat et H. Gervais [6].

Nous nous attacherons donc uniquement à en préciser les caractéristiques. C'est un canon à rayons canaux type Induni. L'anode est constituée par un cylindre creux en acier inoxydable placé au centre d'un tube en pyrex et porté à une tension positive pouvant varier de 0 à 20 kV. La cathode, reliée à la masse, est également en acier inoxydable; elle est percée d'un trou central de 2 mm et fixée à l'extrémité du tube en pyrex. Lorsqu'on introduit au moyen d'une fuite réglable un gaz quelconque, il s'établit un régime de décharge autonome à une pression et une tension données. L'anode creuse concentre le plasma au voisinage du centre du tube et la contamination du plasma par les parois reste faible. La recombinaison des ions au voisinage de celles-ci est diminuée par la présence du pyrex.

Les ions sortent par le trou percé dans la cathode perpendiculairement à son plan, parce qu'il existe un très fort gradient du champ électrique au voisinage de la cathode dirigé normalement à la paroi et que les bords du trou apportent peu de perturbations. La formation des ions, leur accélération et leur extraction s'effectuent donc pratiquement au même endroit dans la chambre de décharge. L'énergie et la nature des ions sont malgré tout mal définies; pour une énergie de 10 keV la dispersion est de l'ordre de 2 keV [7].

Ces conditions suffisent à expliquer l'impossibilité d'étudier avec une telle source l'action des ions légers comme ceux de l'hélium ou de l'hydrogène (protons) parce que les autres ions de masses plus élevées qui seront formés, auront une action décisive vis-à-vis du décapage. Au contraire, dans le cas des ions lourds comme l'ion A^+, on pourra sans inconvénient ignorer la présence des ions de masses plus faibles. Ces différents défauts sont compensés par une très grande souplesse d'emploi et une absence de champs électromagnétique ou à haute fréquence qui sont très gênants en diffraction électronique. L'expérience nous a de plus montré que, pour tirer partie des performances d'une très bonne source (et par ces termes nous entendons une source produisant des ions d'une seule nature avec une très faible dispersion énergétique et un flux de l'ordre de 2 μ A/mm^2), il faut encore placer la cible dans un très bon vide, meilleur que 10^{-7} mm de Hg, donc construire un diffracteur spécialement adapté à ce genre d'étude. Il faut ensuite envisager un système composé d'un double condenseur, afin d'obtenir un faisceau cylindrique ou ayant une divergence faible, avec une densité ionique constante dans la section du faisceau au voisinage de la cible, ce qui aurait pour effet de compliquer beaucoup l'appareillage. Ces deux dernières exigences sont de plus très difficiles à satisfaire par suite des effets de la charge d'espace; elles sont pourtant d'une grande

importance comme nos expériences nous l'ont montré. Nous allons donc calculer la valeur de la divergence du faisceau ionique obtenu avec notre source et préciser la carte de sa densité dans la section droite du faisceau au niveau de la cible.

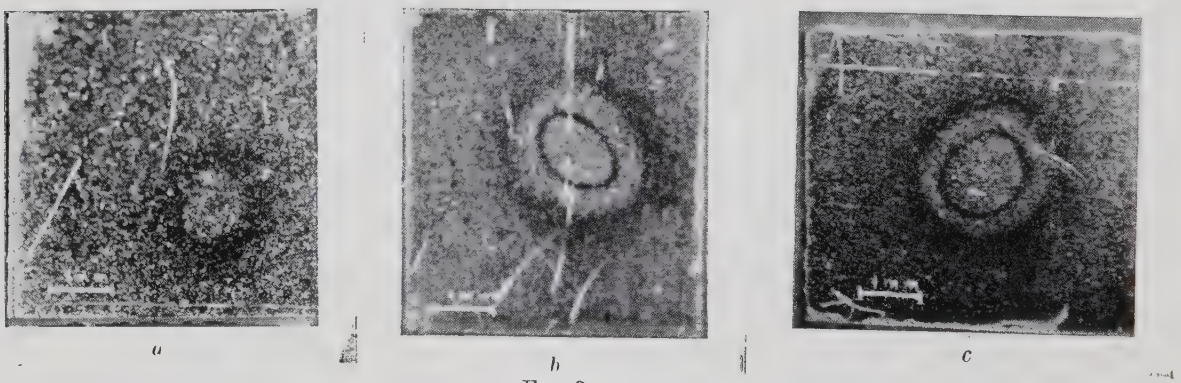
b) Divergence du faisceau ionique

Nous obtenons la valeur de la divergence du faisceau de la façon suivante :

Nous bombardons sous incidence normale une plaque de tantale oxydée anodiquement *, de façon que la couche d'oxyde soit uniforme et ait une épaisseur de 2 000 Å (2 175 Å d'après une mesure faite par une méthode gravimétrique et qui correspond à la couleur d'interférence bleu d'ordre 2). Le tantale a été choisi parce que la couche de son oxyde est facilement pulvérisée. Pour les densités les plus élevées, un bombardement de cinq minutes suffit pour éliminer tout oxyde au centre du faisceau et les conditions de fonctionnement du canon sont considérées comme stables dans un tel laps de temps. La cible est située à 20 mm de la cathode, distance moyenne dans nos expériences. Après un bombardement de trois minutes, nous obtenons différentes couleurs d'interférence dans le cratère formé. Ce cratère est très bien délimité et permet une mesure précise du diamètre extérieur du faisceau sur la cible. En réalité, on observe la présence de trois paliers dont les hauteurs sont dans les rapports approximatifs de 1, 1/2, 1/10. Le diamètre mesuré correspond à celui du deuxième palier (fig. 3). Connaissant le diamètre du trou cathodique, un calcul simple, après examen des triangles semblables de la figure 4, nous donne la valeur du demi-angle de divergence α. Pour une énergie moyenne des ions de 10 keV, le diamètre extérieur du cratère est de 3 mm. On trouve alors pour α : 5° 10'. La divergence totale du faisceau est donc de l'ordre de 10°.

c) Valeur du flux ionique au niveau de la cible

On a effectué une mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde de tantale d'après la méthode de Tamann [8] pour relever le profil du cratère produit par le bombardement. On obtient alors une courbe donnant également la variation de la densité des ions (ou flux ionique) en fonction de la distance à l'axe du faisceau. Nous n'avons pas une mesure absolue de cette densité, car il n'existe pas de données quantitatives sur le rendement de



a *b* *c*

FIG. 3 × 8

Oxyde de tantale attaqué par des ions argon accéléré sous 8 kV.
Les anneaux et auréoles correspondent à des couleurs d'interférence.

a) Lorsque l'échantillon est à 2,5 cm de la cathode.

b) Lorsque l'échantillon est à 2 cm de la cathode (nouvelle expérience).

c) Lorsque l'échantillon est à 2 cm de la cathode.

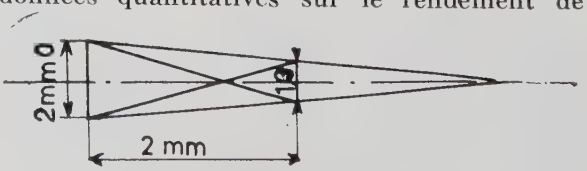


FIG. 4

Schéma donnant la divergence du faisceau en fonction du trou cathodique et du diamètre du deuxième palier.

* Fourni par le Dr A. Lindner (Bell Telephone Laboratories).

pulvérisation de l'oxyde de tantale. Nous avons donc mesuré directement le flux au voisinage du centre, c'est-à-dire dans une région où il est uniforme, à l'aide d'une chambre de Faraday. Le schéma de montage est indiqué sur la figure 5 : l'ensemble du collecteur d'ions composé d'un diaphragme de 1 mm de diamètre, de l'électrode annulaire portée à un potentiel négatif et de la cage de Faraday, peut être déplacé parallèlement au faisceau ionique, ou perpendiculairement à celui-ci, avec une précision de l'ordre de 1/100 de mm.

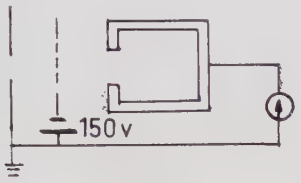


Fig. 5
Schéma de montage de la chambre de Faraday pour mesurer le courant au centre du spot ionique.

La cage est centrée par rapport au faisceau lorsque le courant ionique passe par un maximum. On lit alors directement sur un microampèremètre la valeur du flux ionique. La courbe donnant le profil du cratère devient la courbe de distribution du flux par simple remplacement de l'unité des ordonnées qui devient une unité de flux.

En dehors de l'erreur de mesure, il en existe une autre due aux particules neutres qui bombardent la surface et qui interviennent donc dans le phénomène de pulvérisation. Nous n'avons que peu d'informations sur le pourcentage par rapport aux ions de telles particules et sur leur énergie; d'autre part, nous ne pouvons pas envisager une déflection des particules chargées étant donnée la distance qui sépare la cathode de l'objet. Cependant, si l'on trace les courbes du flux ionique, dans des sections droites du faisceau situées à différentes distances de la cathode : 1,5 mm et 2 mm, on trouve des résultats qui redonnent la valeur de la divergence du faisceau ionique (fig. 6). Par suite, si les particules neutres interviennent, leur flux suit la même distribution que celui du flux ionique proprement dit; il n'est alors pas possible de distinguer les ions des particules neutres. Nous pensons cependant que ces dernières ne sont pas nombreuses (10 %) parce qu'une mesure du coefficient de pulvérisation de l'argent nous a donné des résultats comparables à ceux d'autres auteurs [9, 10, 11] utilisant ou non des spectrographes de masses.

3° PORTE-OBJET CHAUFFANT

Nous rappelons [3] que le porte-échantillon chauffant a été conçu pour permettre le bombardement ionique sous différents angles d'incidence de 0 à 90° et le chauffage de l'échantillon au cours du bombardement avec rotation de celui-ci et son observation par microscopie optique et diffraction électronique. Le bombardement ionique pour une incidence rasante a exigé la présence d'une tranchée suivant l'axe des ions. Une résolution de l'ordre de 1 μ en microscopie optique a imposé pour cette tranchée une section trapézoïdale avec une ouverture de 30° comme nous l'expliquerons plus loin. A partir de ces données, et en tenant compte des problèmes d'encombrement qui se sont révélés très délicats à résoudre, nous avons obtenu l'aspect suivant pour la partie comprise dans l'enceinte (fig. 7). L'échantillon est chauffé au

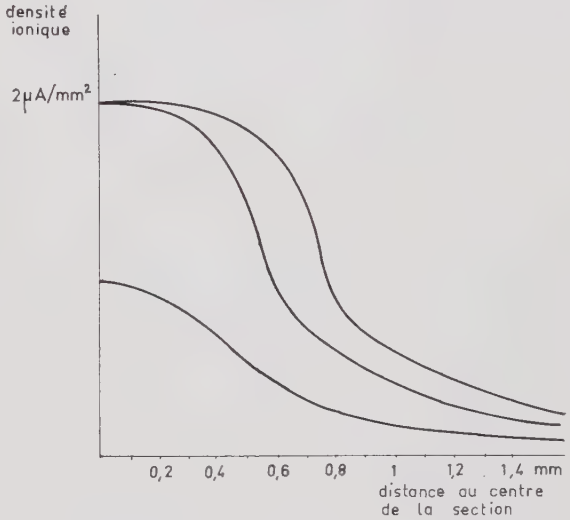


Fig. 6
Courbes donnant la densité ionique en fonction de la distance au centre :
1. Echantillon position *a*)
2. Echantillon position *b*)
3. Echantillon position *c*)

moyen d'un enroulement compensé en fil de tungstène, la tension aux bornes étant de l'ordre de 3 V. La limite du courant admissible est d'environ 50 ampères fournis par quatre éléments de batterie de 2,5 V disposés en série. L'arrivée de courant est isolée, le circuit se refermant sur la masse de l'appareil. L'enroulement en tungstène est placé dans une cupule sphérique en acier inoxydable poli servant de réflecteur, qui prend appui sur le chemisage extérieur refroidi par une circulation d'eau et constitué de deux parties

dont l'une amovible permet, le cas échéant, le remplacement du filament. L'intérieur du four est masqué par un écran de tantale qui suit la forme de la tranchée. L'échantillon est pris dans une pince en acier inoxydable formée d'un tube qui éclate à son extrémité supérieure en quatre griffes. Un thermocouple pour la mesure de la température de l'échantillon passe à l'intérieur de ce tube et se trouve donc placé au voisinage de l'échantillon en son centre. Les dimensions de ce dernier sont celles que l'on fixe aux échantillons de la sonde électronique de Castaing $5 \times 5 \times 2$ mm avec une tolérance sur les cotes de 1 à 2 mm. Un système de poulies

Nous avons étudié deux caractéristiques importantes de ce four. Il s'agit d'abord de l'inertie thermique, à courant constant pendant le chauffage et courant coupé pendant le refroidissement; elle est fournie par les courbes de la figure 11. En second lieu, de l'écart entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon. Pour déterminer sa valeur à différentes températures, nous avons opéré de la manière suivante : un échantillon de fer armco est choisi comme cible et chauffé jusqu'à la température de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ qui est voisine de 900° (906°). Nous avons choisi la fusion de l'aluminium pour avoir la valeur de l'écart vers

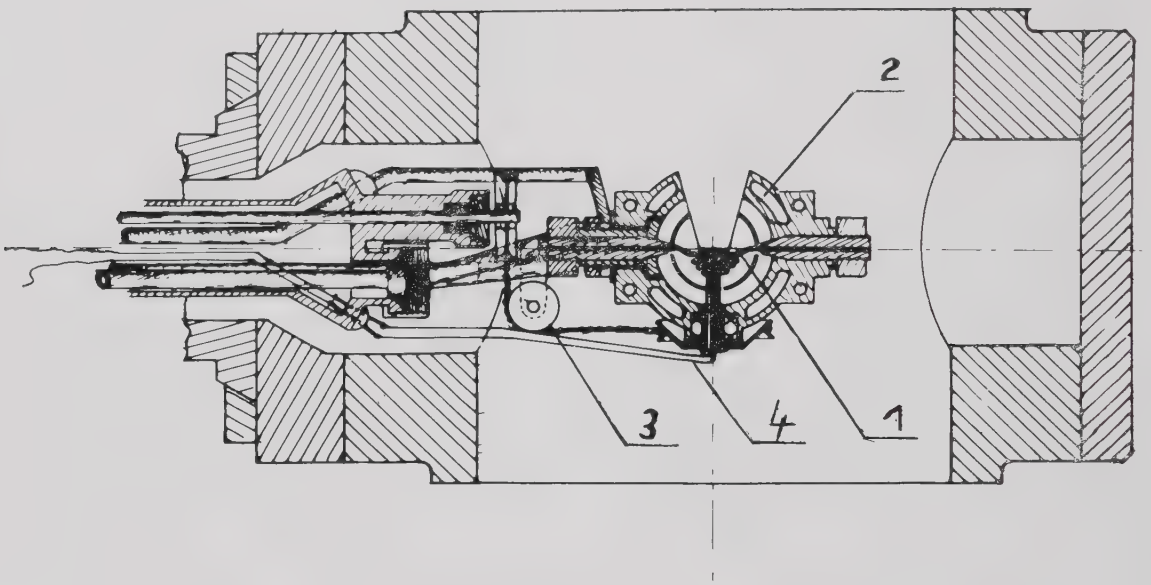


FIG. 7
Schéma du four chauffant.

1) Filament tungstène.
2) Chemise refroidie par une circulation d'eau.
3) Dispositif de rotation de l'échantillon.
4) Thermocouple.

permet le passage d'une courroie de transmission constituée par un ressort boudiné. L'entraînement s'effectue par l'intermédiaire d'un axe sur lequel est fixée une poulie. Un joint Wilson assure l'étanchéité. Les figures 8 et 9 représentent le four vue de face et vue arrière.

Une série de passages permet l'introduction du courant qui alimente le four, du thermocouple qui mesure la température de l'échantillon et d'un autre thermocouple.

Enfin, deux passages supplémentaires ont été prévus pour faire circuler un courant sous basse tension pour permettre par exemple une étude sur les semi-conducteurs. Une vue d'ensemble de la pièce est donnée par la figure 10.

600° (660°) et celle de l'étain vers 200° (232°). Tous ces métaux ont une conductibilité thermique assez élevée pour que le gradient thermique qui s'établit entre la face supérieure de l'échantillon (qu l'on observe au microscope optique) et la face inférieure (plongée dans le four) soit pratiquement inexistante au regard de l'épaisseur de l'échantillon, et l'équilibre thermique s'établit très rapidement. Il est donc correct de déterminer la température par les transformations de surface (fusion ou changement de phase). Quand il s'agit d'une transformation de phase, on peut également la suivre par diffraction électronique. Ainsi les figures 12 et 13 donnent les images optique et de diffraction électronique d'une surface de fer armco après transformation

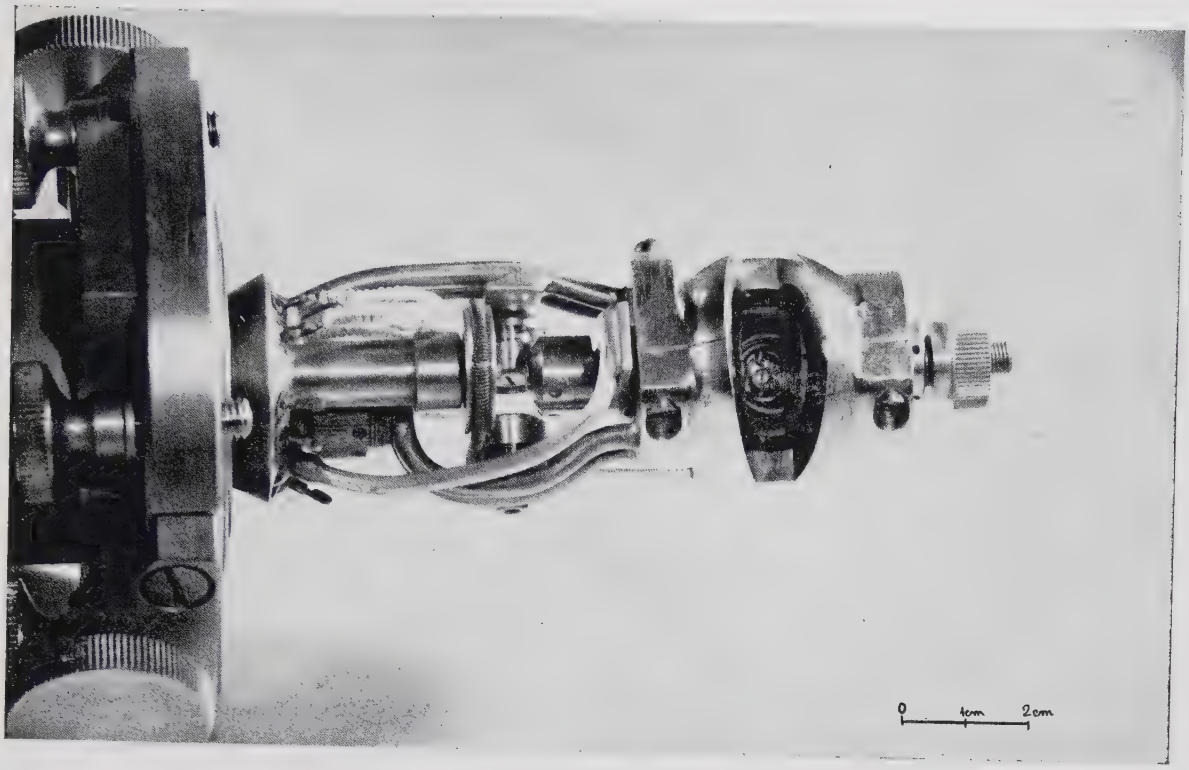


FIG. 8
Vue de face du four chauffant.

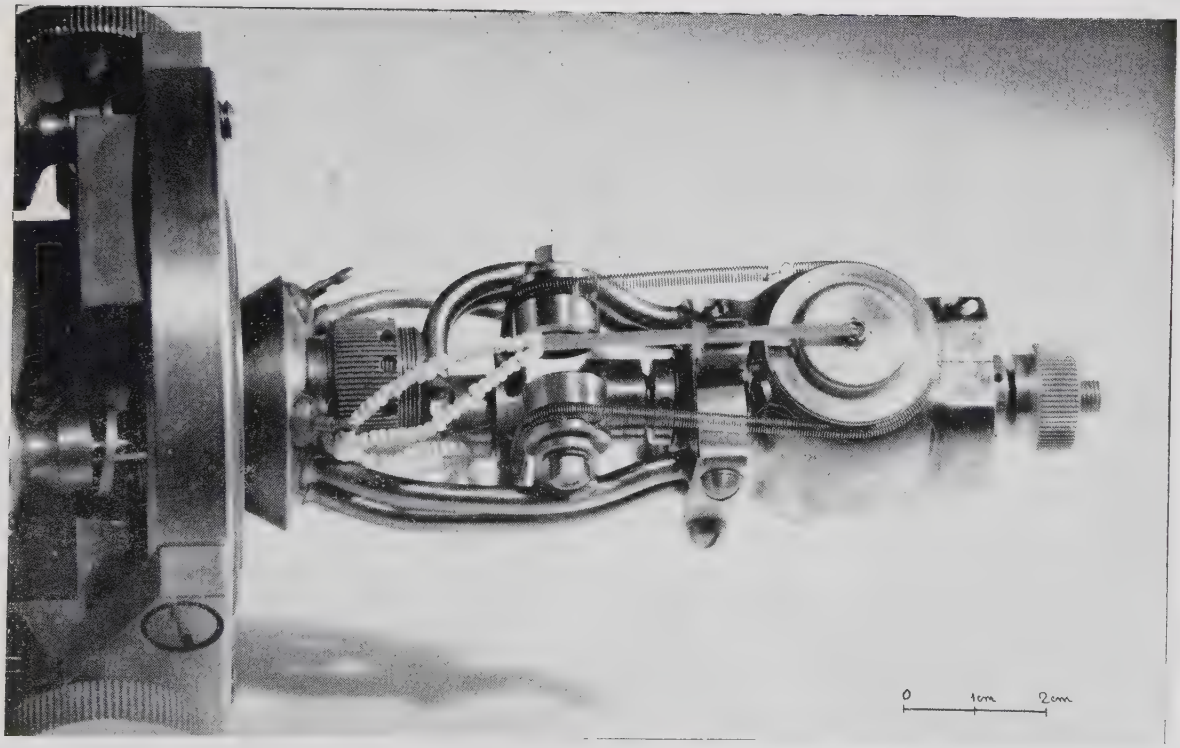


FIG. 9
Vue arrière.

$\beta \rightleftharpoons \gamma$. La photographie optique a été prise après attaque ionique, qui produit une élévation de température superficielle inférieure à 5 °C, comme nous le montrerons plus loin.

Les écarts de température sont de l'ordre de 1 % au-dessus de 500° ; ils peuvent atteindre 15 % vers 200 °C, si l'on ne prend pas des précautions particulières concernant les contacts. Pour un chauffage prolongé, la constance de la température est obtenue en faisant passer un courant constant dans la résistance chauffante, grâce au courant continu fourni par les batteries.

tème convergent achromatique qui donne du filament de la lampe une image dans le plan d'un trou percé dans la lentille frontale de l'objectif. C'est cette image qui constitue la source qui éclaire l'objet. L'inconvénient principal de ce dispositif est sa faible transmission lumineuse. Lorsque l'échantillon est chauffé, il faut éliminer toute autre source lumineuse parasite, en particulier celle du filament chauffant, donc diaphragmer fortement ce qui entraîne des temps de pose prolongés de 1 à 2 minutes. L'ensemble de l'objectif, du tube support et de l'oculaire est déplacé par un

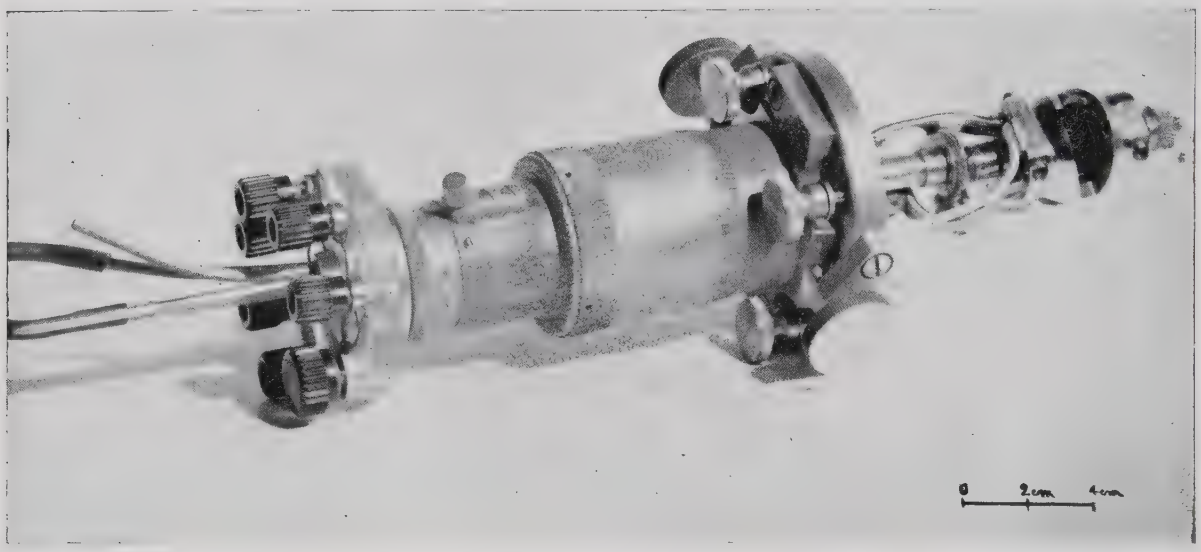


FIG. 10
Vue d'ensemble.

4° MICROSCOPE OPTIQUE

L'étude du microscope optique a été confiée à M. Nomarsky, de l'Institut d'Optique, mais n'ayant pas eu à l'utiliser dans ces recherches, nous n'en ferons qu'une description succincte.

Il est constitué par un objectif à longue focale de 50 mm comprenant un véhicule de grandissement 1/1 et un objectif ordinaire. Nous avons dû accepter un compromis entre une déperdition excessive de l'énergie fournie par le four, fonction de l'ouverture de sa tranchée, et une résolution trop faible par suite d'une faible ouverture numérique. Nous avons ainsi choisi une résolution de 1 μ qui correspond à une ouverture angulaire de 30°. Le faisceau lumineux produit par un illuminateur horizontal traverse un prisme à réflexion totale, et un système convergent achromatique qui donne du filament de la lampe une image dans le plan d'un trou percé dans la lentille frontale de l'objectif. C'est cette image qui constitue la source qui éclaire l'objet. L'inconvénient principal de ce dispositif est sa faible transmission lumineuse. Lorsque l'échantillon est chauffé, il faut éliminer toute autre source lumineuse parasite, en particulier celle du filament chauffant, donc diaphragmer fortement ce qui entraîne des temps de pose prolongés de 1 à 2 minutes. L'ensemble de l'objectif, du tube support et de l'oculaire est déplacé par un chariot monté sur glissière à rouleaux croisés qui donne un mouvement en x, y. Des palmers, qui viennent buter sur des touches sphériques, permettent des déplacements mesurables inférieurs au 1/100 mm sans dérive. La mise au point est constituée par un dispositif analogue. La figure 14 donne une vue plongeante de la section montée sur un diffracteur Trüb Tauber.

A la partie inférieure de la section de diffraction est placé un diaphragme réglable qui permet d'éliminer une grosse partie de la lumière provenant du chauffage. Il devient possible d'observer un diagramme de diffraction sur l'écran fluorescent pour une température de 1 000 °C environ, et d'obtenir sur des plaques ordinaires un tel diagramme jusqu'à 1 200 °C.

5° AUTRES APPAREILLAGES UTILISÉS

Il nous a fallu préparer des cristaux uniques d'argent et déterminer différentes orientations superficielles; ces cristaux ont été préparés dans un four à induction par déplacement d'une zone fondue, l'argent étant disposé dans un creuset de graphite. Les différentes orientations ont été déterminées au moyen de diagrammes de Laue. Nous avons, d'autre part, mis au point une méthode de réplique directe non destructrice, qui permet d'améliorer le pouvoir de résolution de la réplique jusqu'à des valeurs de l'ordre de 30 à 40 Å.

On opère de la façon suivante : après vaporisation simultanée de carbone-platine sur l'échantillon en utilisant une méthode dérivée de celle de Bradley [12], l'échantillon est recouvert d'une solution d'alcolène 100 * possédant une certaine viscosité correspondant à une proportion de 25 g de polystyrène pour 100 cm³ de toluène. Puis, le film plastique séché est facilement détaché et entraîne le film de carbone-platine avec lui; il est ensuite placé sur une grille. La grille Lectromesh est disposée dans un distillateur genre Soxhlet pour éliminer le film de plastique par les vapeurs de toluène recondensées. L'examen au microscope électronique s'effectue au moyen d'un JEM 5 G. Enfin, certains diagrammes de diffraction ont été obtenus par la technique de diffraction haute résolution dans un JEM T 4, technique que nous aurons l'occasion d'étudier dans la suite de ce travail.

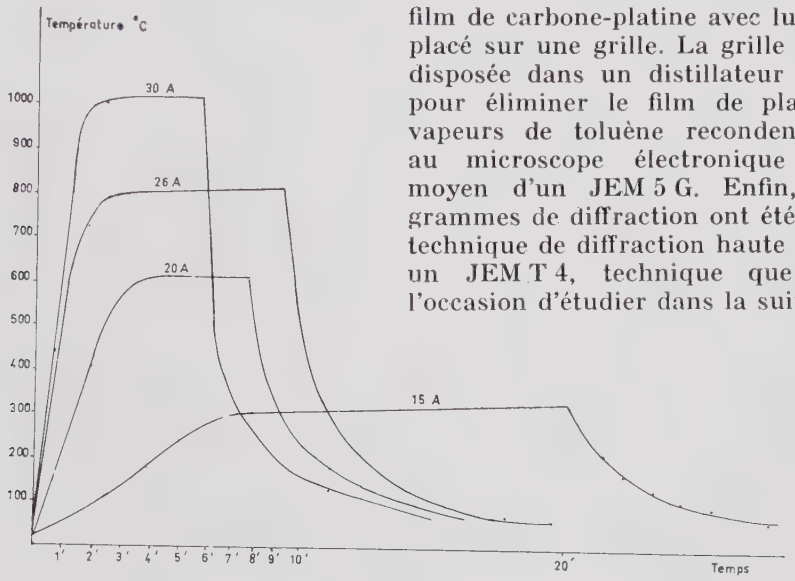


FIG. 11
Courbes d'inertie thermique à courant constant pendant le chauffage. — Courant coupé au refroidissement.

CHAPITRE II

Considérations préliminaires à toute étude sur l'attaque sélective

A. — INFLUENCE DE L'ATMOSPHÈRE RÉSIDUELLE SUR L'ATTAQUE IONIQUE

1° Introduction

L'une des données fondamentales du bombardement ionique est le *rendement de pulvérisation*, qui est le nombre d'atomes de la cible arrachés par ion incident. Son étude s'effectue généralement à l'aide d'un semi-microbalance, en relevant la différence de poids de la cible avant et après attaque. Connaissant d'autre part la quantité d'ions tombés sur elle pendant la durée de bombardement et donnée par une mesure de l'intensité du courant ionique qui la traverse, le rendement S de pulvérisation est proportionnel au rapport de ces deux nombres; le coefficient de proportionnalité dépendant des unités choisies.

Cette quantité encore très imprécise malgré les progrès obtenus ces deux dernières années

* Produit par la Société Péchiney.

FIG. 12
Fer Armco chauffé au-dessus de 906°, puis refroidi jusqu'à 600°.

FIG. 13
Diagramme de diffraction pris à 960°, échantillon de fer Armco FeO et Fe.

dans ce domaine, présente cependant aux yeux des chercheurs un intérêt pratique et théorique considérable. Intérêt théorique parce qu'elle peut fournir une donnée quantitative que l'on cherche ensuite à calculer pour vérifier différentes théories; intérêt pratique lors de la contamination des plasmas par exemple.

En dépit de l'imprécision des mesures, un fait assez surprenant avait été constaté par différents expérimentateurs : le faible rendement de pulvérisation de l'aluminium par rapport à celui d'autres métaux de même structure, de même famille chimique ou de densités voisines. Or, indépendamment et par deux voies différentes, Harrison et Coll [13]

et nous-même [14] avons, semble-t-il, donné une explication de ce phénomène en faisant intervenir l'influence de l'atmosphère résiduelle sur le solide au cours du bombardement.

Harrison a montré directement l'influence de la pression sur le rendement de pulvérisation. Il observe par exemple que le rendement de pulvérisation du cuivre bombardé par des ions argon sous une pression résiduelle de 2×10^{-5} à 4×10^{-5} mm Hg est de 8,84 ± 0,02 alors qu'il trouve seulement 7,92 ± 0,01 entre 4×10^{-5} et 8×10^{-5} mm Hg. Il a précisé plus récemment [15] cette influence pour différents métaux.

2° Etude de l'attaque ionique de l'uranium
Aspects généraux

A la même époque, au cours d'une étude du bombardement de l'uranium par des ions A^+, nous avions constaté deux effets im-

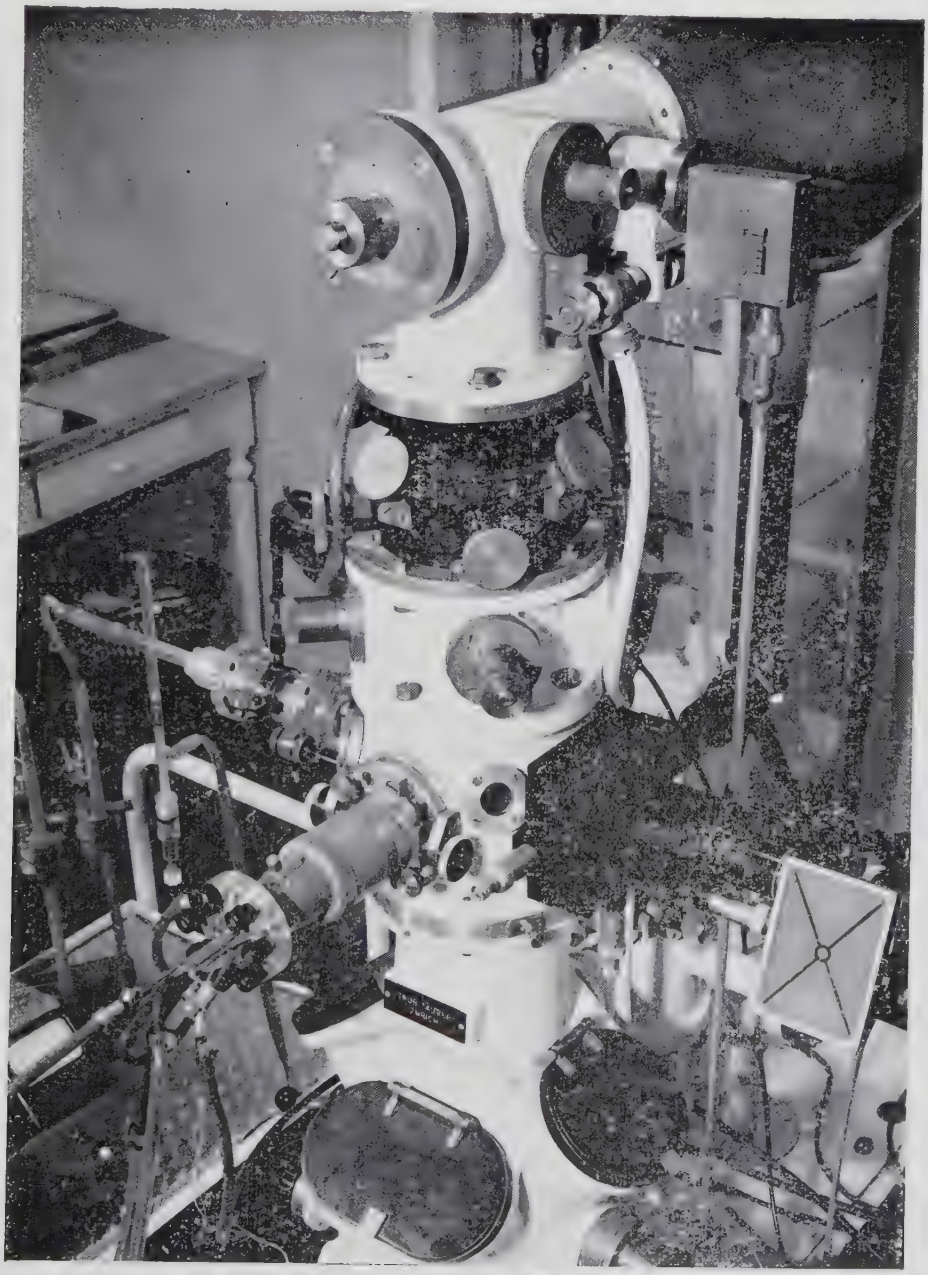


FIG. 14
vue plongeante du canon du four et du microscope optique.

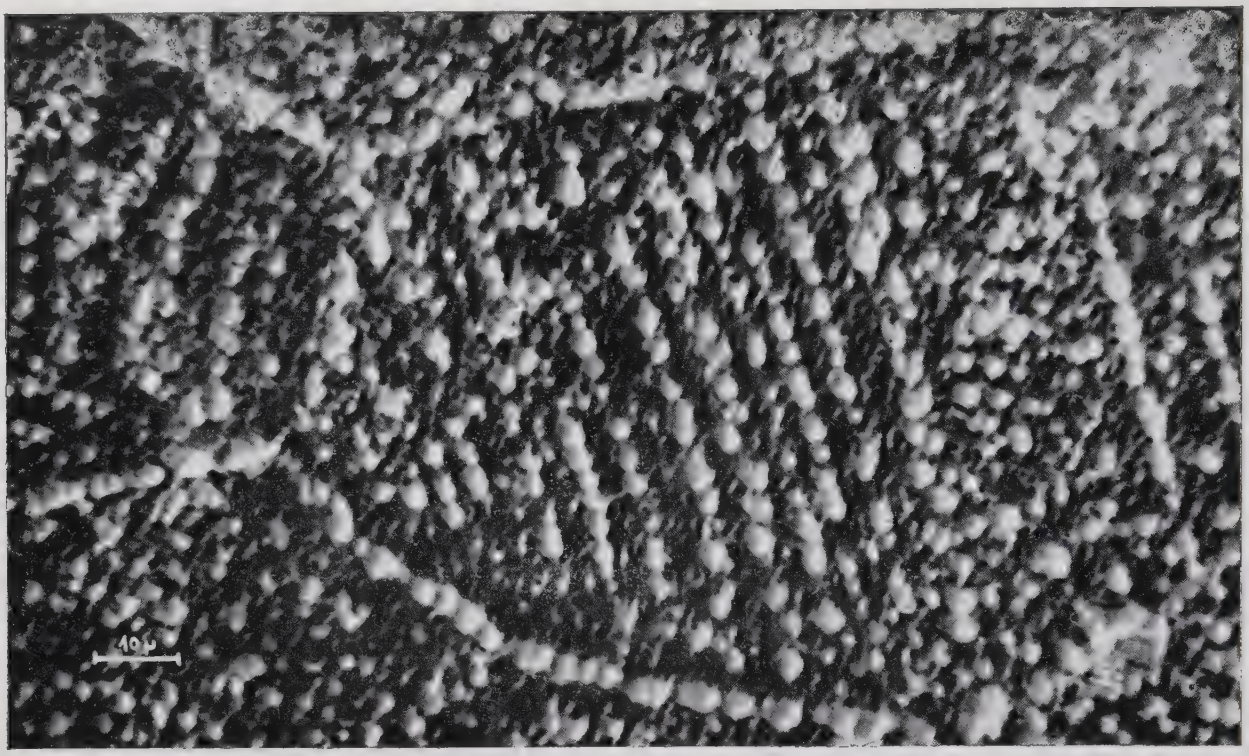


FIG. 15 × 1 100

Micrographie optique de la surface d'un échantillon d'uranium polycristallin poli électrolytiquement, puis attaqué par des ions argon accélérés sous 13 kV, angle d'attaque 30° pendant trois heures, échantillon tournant. Effet de décoration des joints, sous-joints, joints de macles.

portants du bombardement de l'uranium, et qui peuvent se généraliser à d'autres métaux oxydables comme nous le verrons :

1) Une passivation vis-à-vis de l'oxydation de l'uranium.

2) La présence de monticules ou « germes » sur les sous-joints et joints de grains. La figure 15 montre l'aspect d'une surface d'uranium technique après un bombardement par des ions A^+ ou plus généralement par des ions non oxydants. Or, Weber [16] a indiqué que l'oxydation de l'uranium n'existe pratiquement plus pour une pression résiduelle dans l'enceinte inférieure à 10^{-8} mm Hg, mais que pour des pressions de l'ordre de 10^{-7} mm Hg l'oxydation s'effectuait lentement, avec également une hydruration. Il a observé ce phénomène à l'aide d'un diffracteur spécialement construit pour cette étude. D'autre part, comme l'ont montré différents auteurs [17, 18, 19], les diagrammes de diffraction de couches d'oxydes de métaux très différents présentent tous après bombardement une structure fibreuse en relation avec la direction du faisceau ionique. La croissance ou la germination de l'oxyde semblerait donc s'effectuer préférentiellement suivant certaines directions, qui ne dépendent pas du réseau sous-jacent de l'uranium mais de la direction du faisceau ionique; on ne peut donc parler d'épitaxie sur le réseau de l'uranium. Nous reviendrons sur ce problème ultérieurement, mais disons dès maintenant qu'il s'agit d'un phénomène d'attaque sélective et non d'une mobilité superficielle comme nous en avions initialement émis l'hypothèse. Le décapage s'effectue en même temps que se produit la couche d'oxyde et les conditions expérimentales se rapprochent de celles qui furent définies par Bardolle et Benard [20] dans l'oxydation du fer. Il existe en fait une différence fondamentale : dans le cas d'un bombardement ionique, il se produit un équilibre entre la vitesse d'oxydation (c'est-à-dire la croissance de la couche d'oxyde) et la vitesse de pulvérisation (c'est-à-dire la destruction de cette couche) avec, en plus, une variation de la vitesse d'oxydation par suite de l'introduction d'atomes d'argon dans la cible. Dans les expériences faites par les auteurs que nous venons de citer, l'équilibre se produit entre

la phase gazeuse résiduelle et la phase solide. En d'autres termes, en adoptant la classification proposée par Benard [21], dans le cas du bombardement ionique de l'uranium nous sommes dans la période de croissance de la couche continue d'oxyde sans avoir jamais la possibilité de passer dans la période de croissance des germes, par suite du décapage. L'épaisseur de cette couche d'oxyde est certainement supérieure à 50 Å, car la structure striée qui se développe dans le cas d'un bombardement sous incidence de 30° [19] a une profondeur supérieure à 50 Å (fig. 16). Cette couche est certainement inférieure à 100 Å si l'on tient compte de l'absence de couleur d'interférence.

3° Etude du phénomène de passivation

Le phénomène de passivation ne s'observe qu'après attaque par des ions non oxydants comme A^+, et dans ce cas les couleurs d'interférence qui peuvent se développer après l'attaque sont encore visibles six mois après, alors que le même échantillon poli électrolytiquement prend une couleur brune due à l'oxyde (couleur d'ordre supérieur) une quinzaine de jours seulement après le polissage électrolytique.

Une mesure semi-quantitative du rendement de pulvérisation d'échantillon d'uranium par des ions A^+ nous a montré qu'il était inférieur à 0,5 pour des flux ioniques inférieurs ou égaux à 1 μ A/mm^2. Or, si l'on bombarde de l'uranium avec des ions provenant de l'air, donc oxydants, on constate que la couche d'oxyde croît (le rendement de pulvérisation devient négatif) jusqu'à une certaine valeur au delà de laquelle un mécanisme d'équilibre s'établit. Cet équilibre est obtenu pour des temps de bombardement de l'ordre de dix heures. Nous sommes conduit à admettre une diffusion de l'oxygène provenant des ions à travers la couche d'oxyde, et une oxydation à l'interface uranium-oxyde d'uranium et non le contraire si l'on tient compte de l'influence des ions sur la vitesse d'oxydation : cette dernière étant beaucoup plus grande pendant l'attaque alors que la pression partielle en oxygène reste pratiquement inchangée. Le bombardement par des ions A^+ diminue la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde et entraîne un effet de passivation vis-à-vis de l'oxydation.

L'hypothèse la plus simple qui permet d'expliquer cette passivation est la suivante : une partie de l'argon reste, soit en position intersticielle dans la couche d'oxyde, soit à l'interface uranium-oxyde d'uranium. Si l'on chauffe l'échantillon vers 100°, cet argon est éliminé dans la phase gazeuse et la passivation disparaît.

Ce phénomène est encore plus marqué dans le cas du cerium, mais il existe également pour le cuivre [22] ou l'aluminium [23] bien que dans ce dernier cas le mécanisme soit sans doute différent.

4° Etude des germes

La nature des monticules est difficile à préciser par suite de la présence de la couche continue d'oxyde; nous avons cependant essayé d'en définir le mécanisme de formation en étudiant l'influence :

a) De la densité ionique sur le nombre de monticules.

b) De la pression résiduelle en oxygène sur leur grosseur.

c) De la nature des ions incidents.

d) De la cinétique de croissance de ces germes.

e) De la pureté du métal.

a) *Influence du flux ionique*

Nous avons observé que ce phénomène de « décoration » ne se produisait que dans un certain domaine de flux qui se situe entre 0,1 μ A/mm^2 et 1 μ A/mm^2. Au-dessous de 0,1 μ A/mm^2, on n'observe que de très rares monticules. Au-dessus de 1 μ A/mm^2 il n'en existe plus (fig. 17) et, dans le domaine ainsi délimité, le nombre de germes augmente avec le flux ionique et passe par un maximum situé vers 1 μ A/mm^2, pour décroître ensuite très rapidement. Ces monticules sont donc produits lorsque la couche d'oxyde est suffisamment épaisse, c'est-à-dire lorsque le décapage n'est pas trop énergique. Leur formation dépend également du nombre d'ions argon qui tombent par seconde et par unité de surface.

b) *Influence de la pression résiduelle en oxygène*

Nous avons introduit dans l'enceinte au voisinage de l'échantillon des molécules d'oxygène au moyen de la fuite réglable. En faisant varier le débit de cette fuite, nous faisons varier la pression au voisinage de l'échantillon, ce qui nous a permis de montrer une variation concommitante de la grosseur

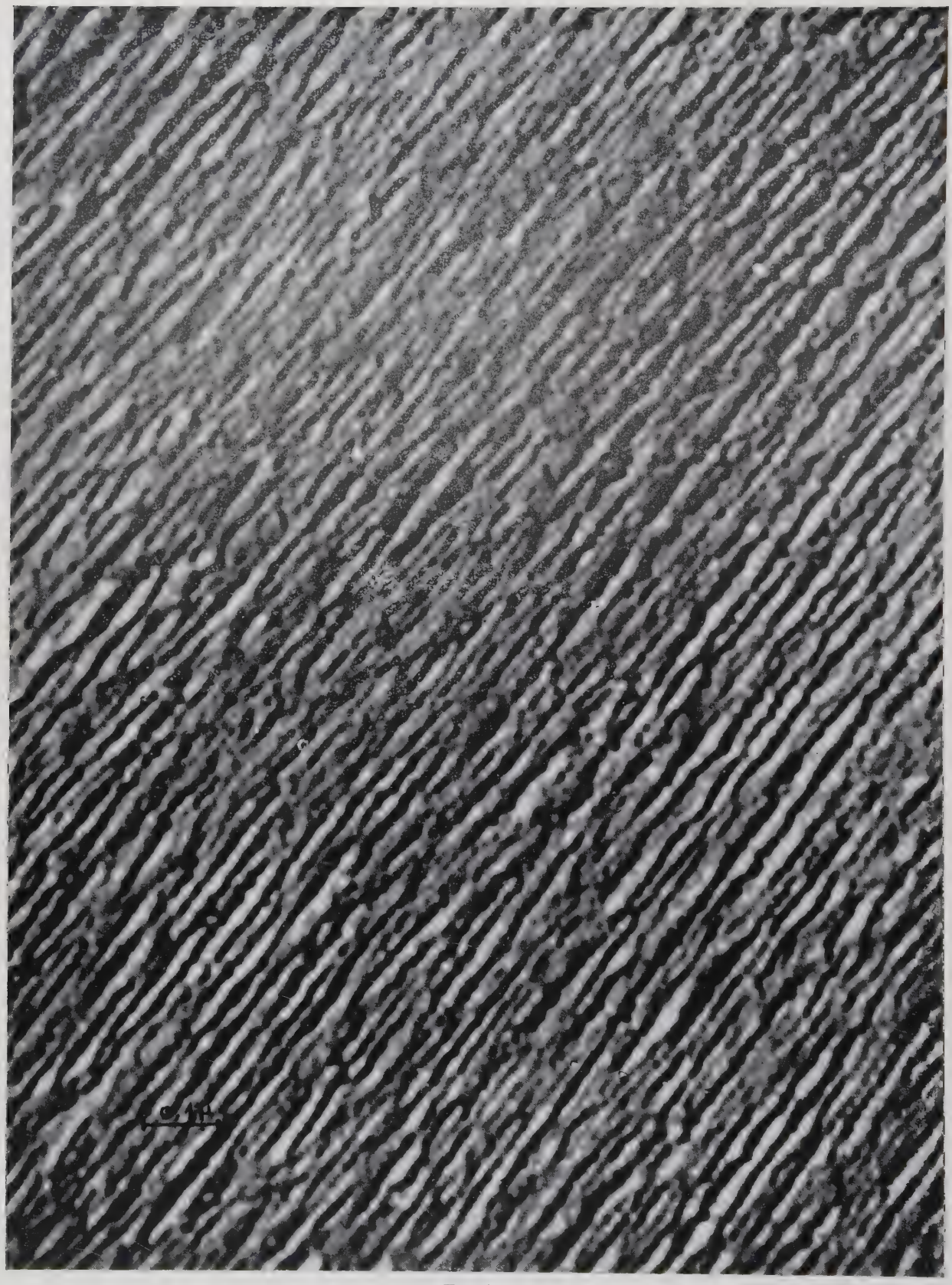


FIG. 16 × 135 000

Double réplique rhodoïd carbone. Chrome d'une surface d'uranium poli électrolytiquement attaqué par des ions argon accélérés sous 13 kV, striations dues à l'oxyde. Profondeur des striations supérieure à 50 Å.

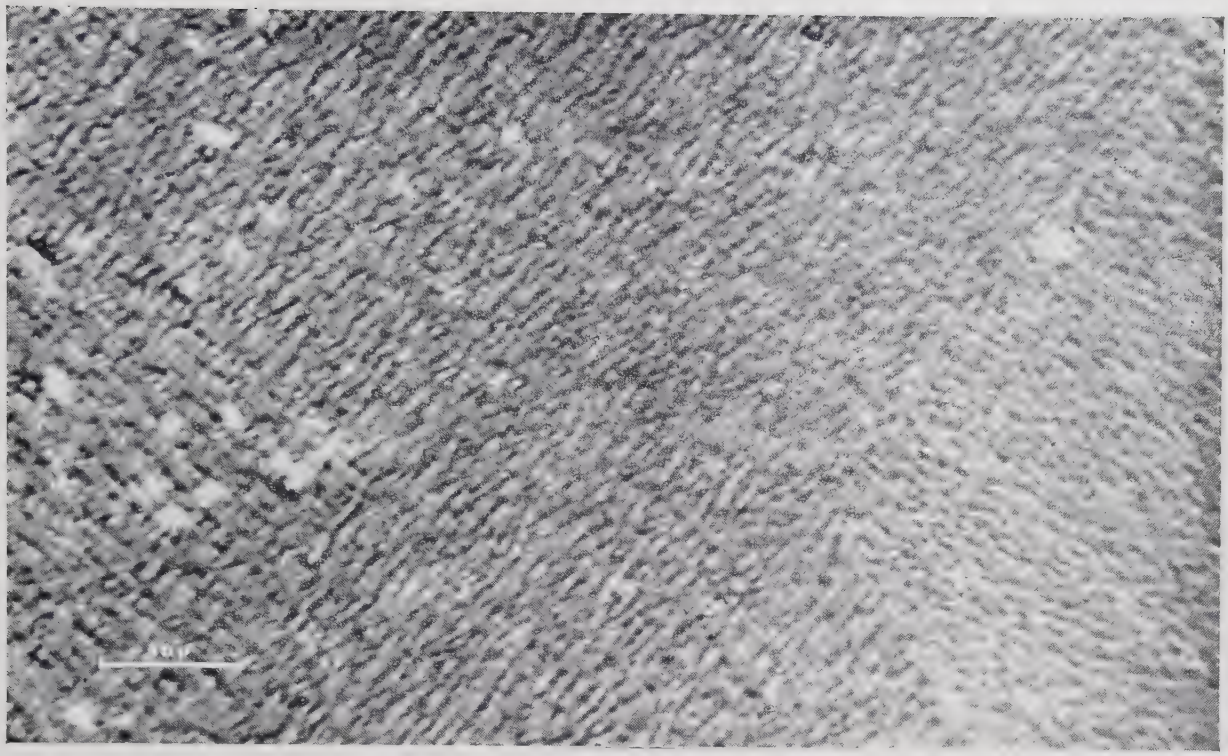


FIG. 17 × 1 800

Micrographie optique d'une surface d'uranium poli électrolytiquement bombardé par des ions A^+ sous 13 kV, pendant trois heures, angle d'attaque 30°.

des germes avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Par contre, nous n'avons pratiquement observé aucun effet en utilisant un gaz inerte comme CO_2.

La croissance de ces germes dépend donc du nombre de molécules d'oxygène qui arrivent par seconde sur une unité de surface.

c) *Nature de l'ion incident*

Il n'existe aucune décoration si nous utilisons des ions oxygène au lieu d'ions argon, ceci quels que soient la densité ou le voltage. Il se produit, au contraire, comme nous venons de le voir pour un flux ionique élevé, une importante oxydation conduisant à une coloration brune uniforme de la surface.

d) *Cinétique de croissance de ces germes d'oxyde*

On a étudié cette cinétique en effectuant les mesures de la grosseur d'un même monticule sur des clichés optiques pris à un même grossissement pour différentes valeurs du temps de bombardement. Ces mesures ont été vérifiées avec une meilleure approximation sur des micrographies électroniques de la surface par réplique directe. Nous avons alors déterminé un diamètre moyen. Entre chaque mesure, l'échantillon était laissé à l'air, ce qui a peu d'influence sur les résultats comme nous avons pu le vérifier, puisqu'après bombardement se produit le phénomène de passivation, la croissance étant alors très lente. Nous pouvons tirer de ces résultats expérimentaux deux constatations importantes :

1° La croissance sur place des germes sans apparition de nouveaux germes (fig. 18 *a* et 18 *b*).

2° Une croissance parabolique du diamètre des monticules en fonction du temps ou une croissance superficielle globale linéaire, ce qui revient au même.

Ces expériences ayant été effectuées pour des temps de bombardement atteignant dix heures, le diamètre maximal des germes a été estimé à environ 2 μ; les diamètres au bout de 30 mn étant de l'ordre de 0,5 μ. La hauteur des germes reste à peu près constante et égale à 1 000 Å environ (fig. 19). Il convient de préciser que, dans ces expériences, le canon était animé d'un mouvement de balayage afin d'obtenir une densité ionique plus homogène sur la surface de la cible bombardée, d'après la technique indiquée par J.-J. Trillat [5].

On constate une analogie très nette dans le cas de l'uranium entre la cinétique de croissance de ces « germes » et celle obtenue sur le cuivre dans les conditions d'équilibre [21]. Dans ce dernier cas, la vitesse de croissance superficielle globale est également linéaire. Nous adopterons alors l'hypothèse émise par Bénard et ses collaborateurs, qui consiste à attribuer la constance de la vitesse de croissance superficielle globale à l'apport des molécules d'oxygène sur la surface du métal pendant l'expérience.

Nous pouvons donc supposer que ces monticules sont formés par de l'oxyde.

e) *Influence du métal bombardé*

Il s'agit non seulement de la pureté du métal, mais également de sa nature. Nous avons ainsi observé, d'une part, la présence de ces monticules pour un uranium de zone fondue fourni par le laboratoire de Vitry (tête de zone, neuf passages) ; d'autre part, le même phénomène sur une plaquette de cérium, la seule différence résidant alors dans la grosseur de ces germes. Cependant, pour un métal très pur, nous n'avons pu observer qu'une répartition assez homogène de ces germes sans effet de décoration des joints ou sous-joints.

Finalement, l'hypothèse qui nous semble expliquer l'ensemble de ces résultats est la suivante :

Lorsque la couche d'oxyde est suffisamment mince, les ions argon vont attaquer préférentiellement les défauts du réseau. Si le métal présente des impuretés, il y aura diffusion de ces impuretés vers les défauts (dislocations par exemple) et décoration de ces dernières. Il faudra par suite considérer une pulvérisation différentielle de ces sites, et de la même façon une oxydation préférentielle dans ces régions d'énergies plus élevées; il devient alors possible de mettre en évidence les joints et sous-joints. On peut reproduire artificiellement ces conditions en utilisant un gaz réactif autre que l'oxygène (par exemple en opérant une sulfuration) et en prenant soin d'avoir une pression résiduelle dans la chambre inférieure à 7×10^{-4} mm Hg, pour éviter tout phénomène de redéposition (la disposi-

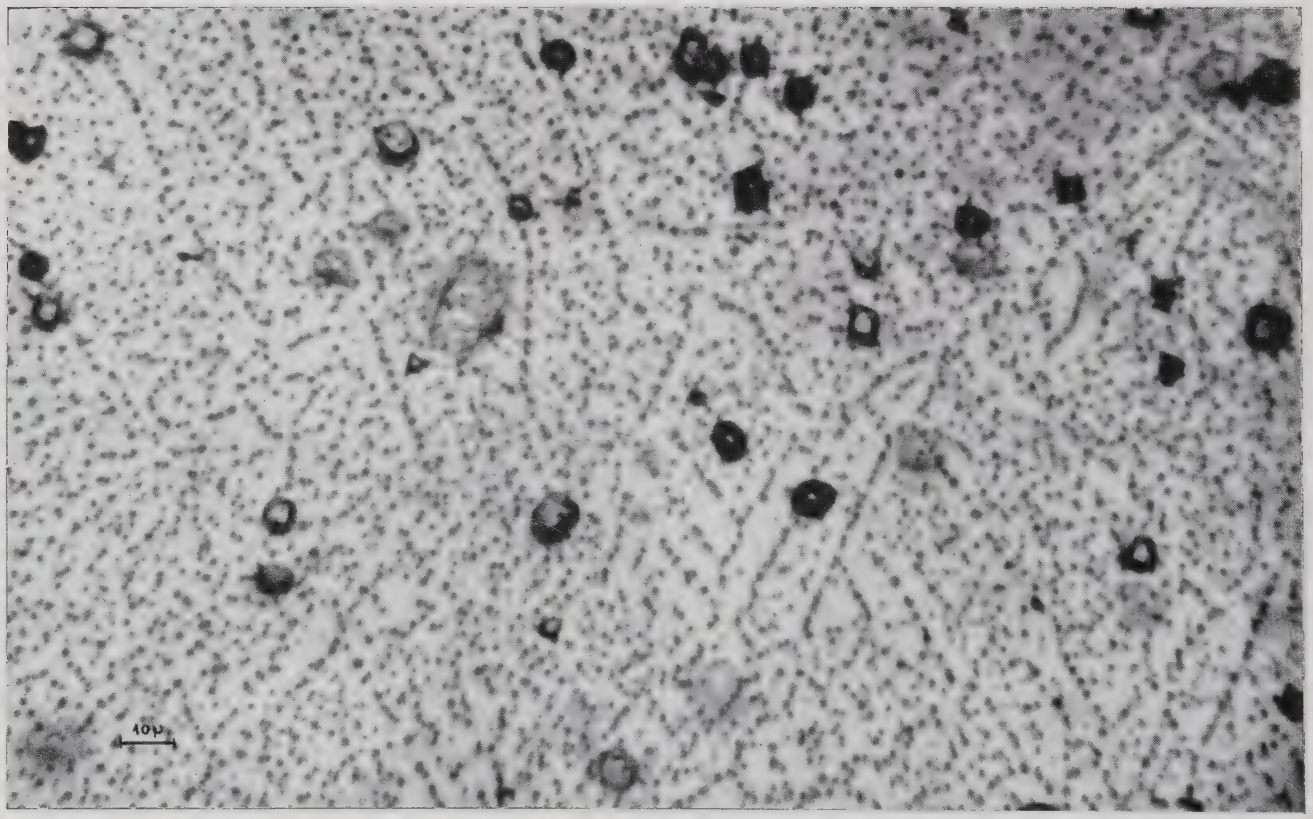


FIG. 18 *a* × 700
Micrographie optique d'une surface d'uranium polie électrolytiquement, bombardé par des ions argon sous 13 kV échantillon tournant. Angle d'attaque 30° après quatre heures de bombardement.

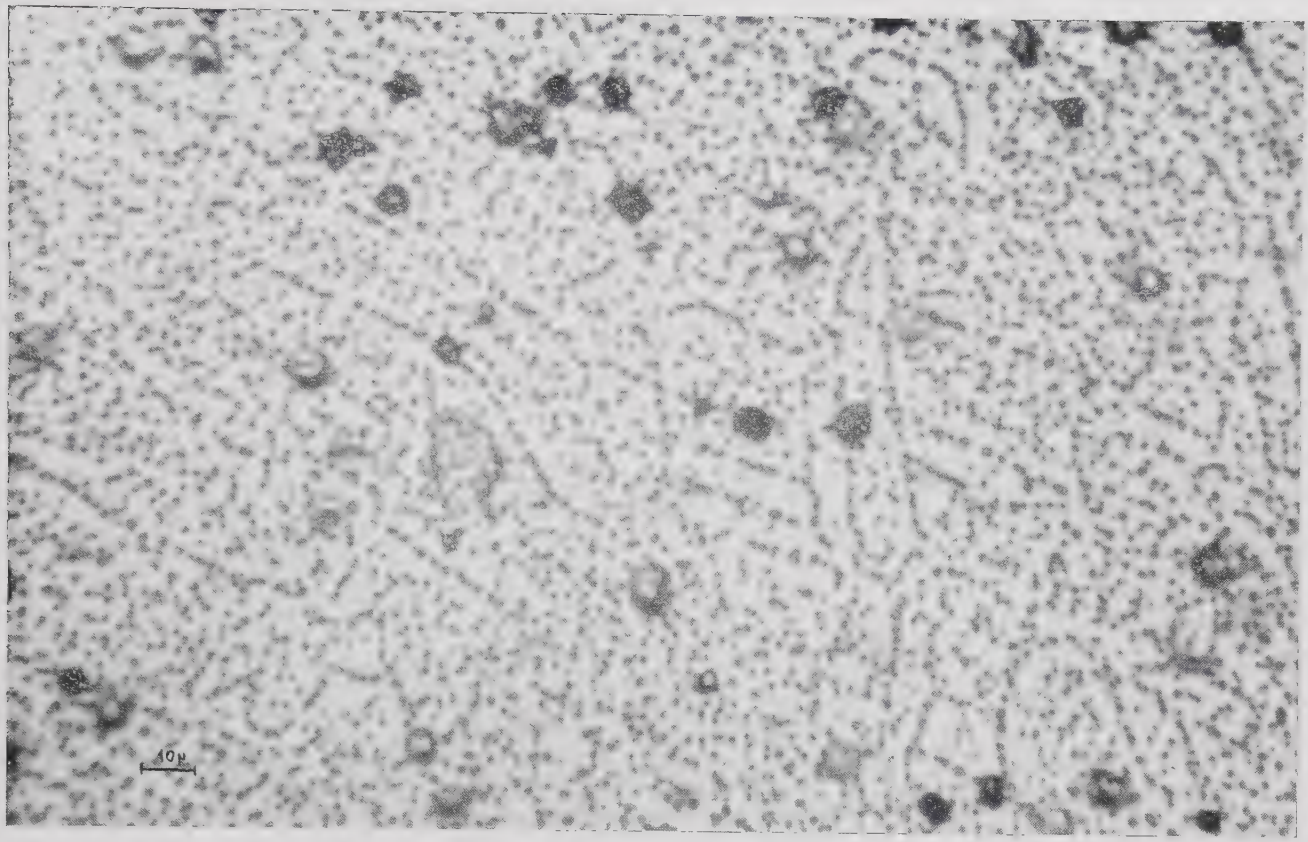


FIG. 18 *b*
Même échantillon après six heures de bombardement.

tion de la fuite a donc une grande importance).

Par suite, avant toute étude du rendement de pulvérisation, il faut connaître les *réactions physico-chimiques qui peuvent se produire entre la cible et le gaz résiduel dans l'enceinte*. De la même façon, il est très important de connaître les modifications de structure apportées par les ions.

B. — ACTION DES IONS SUR LE RÉSEAU CRISTALLIN DU MÉTAL

1° Echauffement

Nous avons étudié expérimentalement l'échauffement d'un échantillon quelconque en fonction du flux d'ions incidents, en observant les figures d'attaque révélées par bombardement ionique sur la surface d'un échantillon de gallium constitué de gros cristaux [24]. Ce métal a été choisi pour son bas point de fusion (29° 75 pour une pureté 99,99), sa faible conductibilité thermique comparable à celle du fer et sa faible oxydation dans les

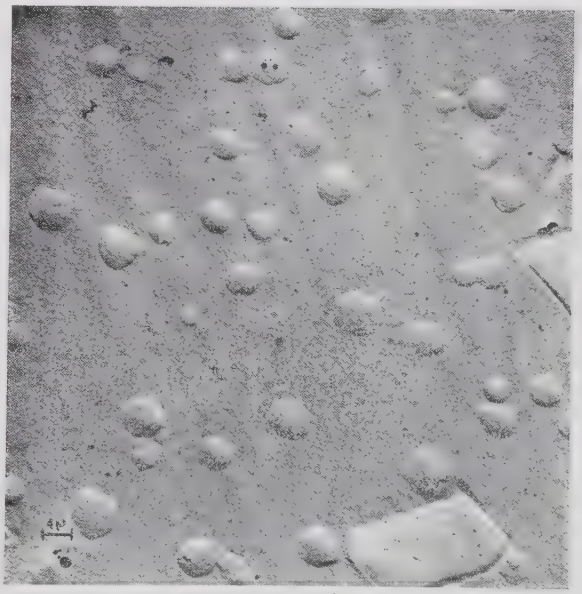


FIG. 19 × 32 000
Micrographie électronique d'une surface d'uranium polie électrolytiquement, bombardé par des ions A+ sous 13 kV, échantillon tournant pendant deux heures, réplique directe uranium-carbone.

conditions expérimentales. Il nous a été ainsi possible de répondre aux questions suivantes:

a) Quelle valeur minimale peut-on donner au flux ionique afin d'éviter, d'une part, toute contamination de l'échantillon, et, d'autre part, de diminuer au maximum l'effet thermique des ions ?

b) Quelle est alors l'élévation de température ?

c) Quels aspects présentent les figures d'attaque lorsque la température des couches superficielles est voisine de la température de fusion du métal ?

Le gallium avant l'attaque ionique est poli mécaniquement à l'alcool sur feutre, puis placé dans l'enceinte dont la température au début de l'expérience est de 23 °C. Lorsque l'échantillon tourne dans son plan, on observe après deux heures de bombardement avec des ions de 8 kV et un flux énergétique de $1{,}4 \times 10^{-2}$ W/mm²/s le diagramme de diffraction de la figure 20. Il s'agit du diagramme produit par un monocristal dont le plan superficiel a pour indice (211). La présence des lignes de Kikuchi n'indique pratiquement aucune altération; l'échantillon n'a pas fondu. Si l'on effectue une réplique de la surface, on observe un aspect d'attaque sélective que l'on caractérisera dans ce qui suit, mais qui ne doit pas être confondu avec les figures d'attaque thermique. Pour une énergie de 2×10^{-2} W/mm²/s, la température initiale de l'enceinte étant encore de 23 °C, on observe au contraire l'aspect des figures 21 et 22. Il s'agit ici d'une attaque thermique analogue à celle observée sur l'argent par Hendrickson et Marchin [52]. Le nombre des piqûres d'attaque est en relation avec l'orientation des grains; la densité de ces piqûres, si l'on poursuit cette analogie, est sans doute fonction du nombre de dislocations qui émergent à la surface du grain. Cet effet d'attaque thermique est dû à l'échauffement de l'échantillon qui peut entraîner alors la fusion.

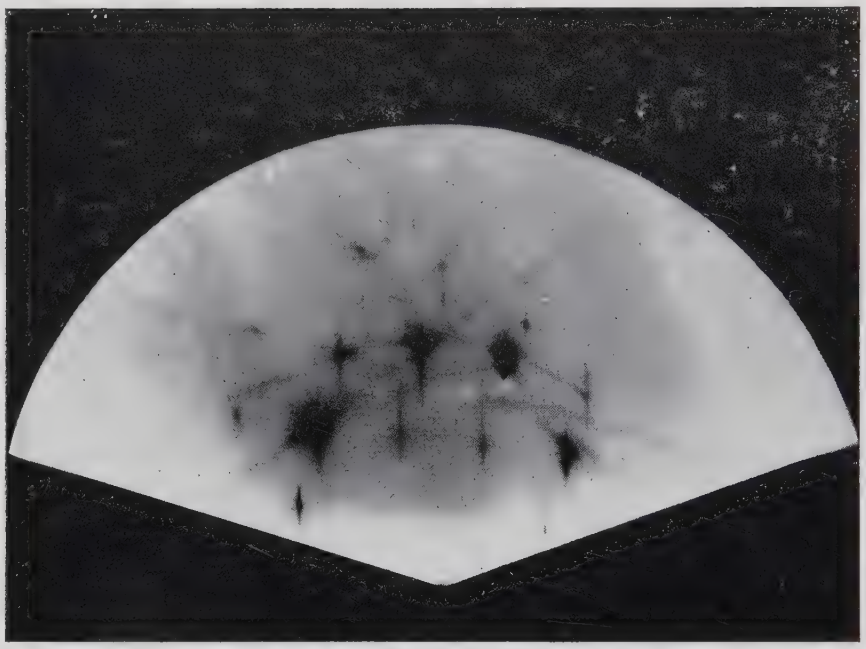


FIG. 20

Diagramme de diffraction par réflexion d'un échantillon de gallium unicristallin poli sur feutre-plan superficiel (211) après bombardement par des ions argon sous 8 kV - flux $1{,}4 \times 10^{-2}$ W/mm²/s.

Comparons maintenant ces résultats avec ceux que l'on obtient en calculant l'élévation de température, les conditions suivantes étant supposées vérifiées : température initiale de l'échantillon de 23 °C; face opposée au bombardement à la température constante de 23 °C; flux thermique constant sur la face bombardée. On obtient facilement la formule très simple [26] :

$$f = \frac{t_1 - t_2}{R} \quad \text{avec } R = l/k$$

l = épaisseur de l'échantillon; K conduc-

tibilité thermique; t_1 et t_2 températures des deux faces en regard (surface réceptrice et face opposée au bombardement). Le flux f est exprimé en calories. On constate alors que l'élévation de température est environ cent fois plus faible que les valeurs expérimentales trouvées. Il nous faut alors admettre que la face opposée au bombardement n'est pas à température constante, c'est-à-dire que le contact thermique avec le porte-objet n'est pas suffisant pour que cette hypothese soit vérifiée. C'est pour cette raison que nous avons utilisé une méthode expérimentale de détermination de l'élévation de température de la cible. On peut donc dire que pour des flux inférieurs à 1 μ A/mm^2, cette élévation est inférieure à 5 °C et dans tous les cas, elle reste faible et peut donc être négligée.

2° Désorientation

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que pour mesurer un coefficient de pulvérisation, il fallait opérer en général sous une pression inférieure à 10^{-5} mm de Hg. Or, certains auteurs [27, 28] ont montré que ce coefficient variait également dans le cas des métaux, avec l'orientation du réseau cristallin. Thommen [29] a également montré que dans le cas de la galène PbS ce coefficient variait dans un rapport de 1 à 1,75 lorsque la surface du cristal passait de l'orientation (110) à (100); ceci pour des ions de natures très différentes et sous incidence normale. Encore faut-il être sûr qu'il s'agisse bien toujours, après bombardement, de sulfure de plomb, car J.-J. Trillat et K. Mihama [30] ont montré qu'un bombardement par des ions oxygène de pyrite (S_2Fe) conduisait à une transformation rapide de sulfure en Fe_3O_4. Dans le cas de cristaux métalliques peut également intervenir une désorientation du cristal; c'est ainsi que J.-J. Trillat et Coll [31, 32] ont montré par diffraction électronique en transmission effectuée sur des couches minces cristallines de métaux obtenus par vaporisation, ou sur des feuilles minces de métaux battus (donc produisant des diagrammes fibreux avant bombardement ionique) que la désorientation était complète et précédait de peu la destruction du film. Puis, Ogilvie [33] étendit ces résultats en diffraction électronique par transmission à des cristaux uniques obtenus par amincissement électrolytique. Il a observé, semble-t-il, la présence de cristallites légèrement désorientés les uns par rapport aux autres après bombardement; cette désorientation étant d'autant plus faible que le cristal unique aminci était porté à une température plus élevée. Or, Castaing [34], en utilisant le bombardement ionique comme technique d'amincissement, n'avait jamais observé un tel effet. Il nous semble actuellement difficile de conclure quant à une action drastique du bombardement sur des cristaux amincis élec-

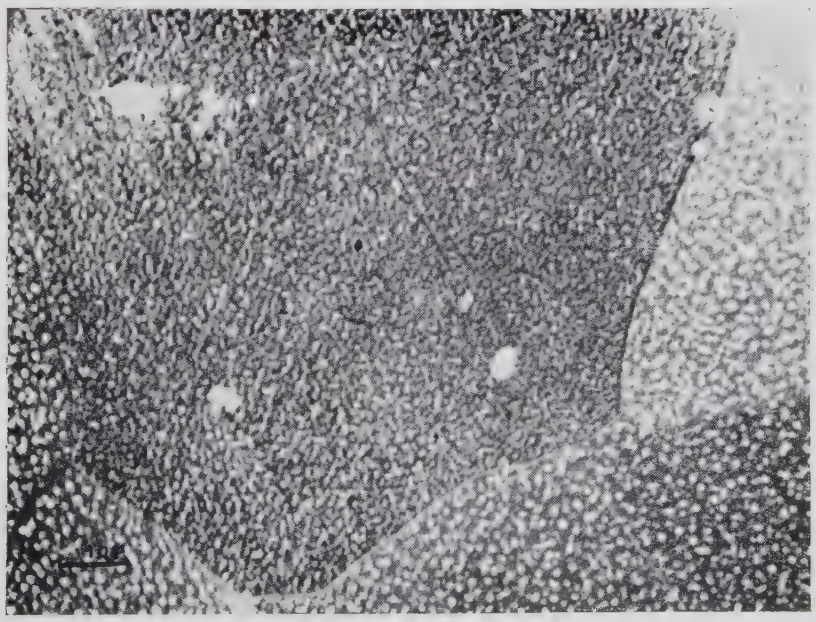


FIG. 21 × 900

Micrographie optique de la surface d'un échantillon de gallium après bombardement par des ions argon accélérés sous 8 kV - puissance 2×10^{-2} W/mm^2/s.

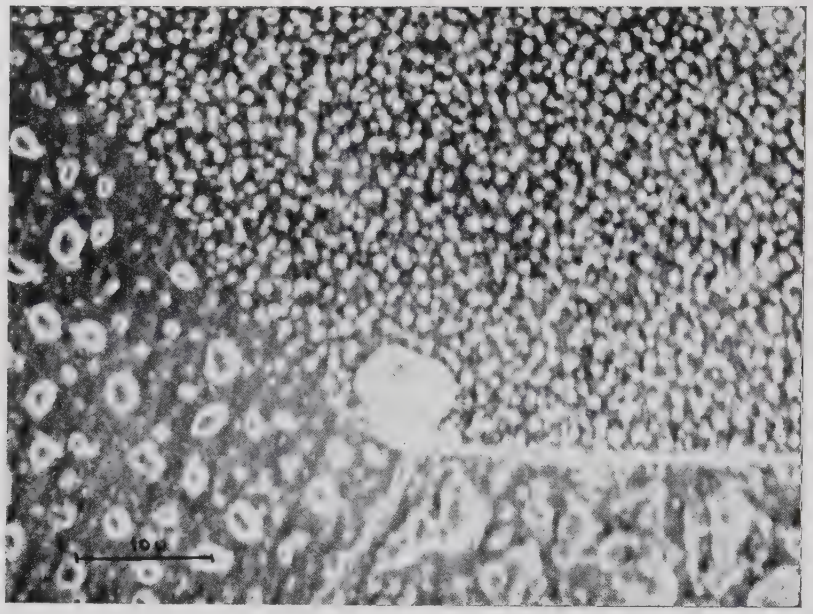


FIG. 22 × 1 800
Même échantillon.

trolytiquement. Cependant, les derniers résultats obtenus par Castaing [35], que nous aurons l'occasion de rappeler dans le chapitre V, nous semblent en faveur de perturbations beaucoup plus localisées.

Dans certaines conditions cependant, il est possible d'observer une désorientation très nette sur un échantillon massif. Nous avons montré en effet [36] que lorsqu'on bombarde un cristal unique d'aluminium par des ions He^+ sous 8 kV et avec un flux ionique de 1 μ A/mm^2, on observait après 1 h 30 mn sous incidence normale une orientation fibreuse (110) (100). La désorientation observée avec les protons est beaucoup moins prononcée.

3° Phénomène de redéposition

Cette influence des ions est très certainement importante, surtout dans le cas des ions légers qui pénètrent plus profondément dans le réseau sans doute sous forme de neutres. Par contre, nous n'avons jamais vu en diffraction électronique de perturbation après bombardement par des ions lourds comme ceux de l'argon, si l'on ne tient pas compte du cas du zinc pour lequel le phénomène de redéposition est certainement à la base de la désorientation constatée.

Ce phénomène de redéposition peut être également invoqué dans les expériences de Le Claire et d'Adda et Coll [37, 38], mais l'on doit s'attendre à un tel phénomène dans ces deux derniers cas, puisque le bombardement s'effectue dans un très mauvais vide, pour lequel le libre parcours moyen des ions dans l'enceinte est très petit et les particules éjectées peuvent revenir sur la surface émettrice. La redéposition du zinc est un phénomène assez exceptionnel dû à des réflexions multiples des atomes de zinc éjectés par la cible et retournant sur elle après réflexion sur les parois.

C. — INTRODUCTION A L'ATTAQUE SÉLECTIVE

1° Choix de l'échantillon

Les méthodes ordinaires de diffraction électronique permettent de déceler les perturbations produites par les phénomènes que nous venons d'étudier. Il est cependant possible que l'action des ions sur le réseau passe inaperçue parce que l'effet produit est très localisé; c'est par exemple le cas de la formation des bulles ou des lacunes dans les cristaux, les ions se trouvant alors en position d'insertion. Dans ce cas, des méthodes plus fines deviennent nécessaires, comme par exemple les méthodes d'analyse gazeuse et de diffusion [23].

On peut en première approximation négliger cet effet et considérer l'action des ions comme voisine de celle des neutrons. Le coefficient de pulvérisation devient alors une donnée physique calculable. C'est également le domaine de l'attaque sélective.

En résumé, pour obtenir ce type d'attaque, il nous a fallu d'abord éliminer l'influence éventuelle de la pression résiduelle, du phénomène de redéposition et de désorientation du réseau, sans parler du phénomène de contamination qui peut se produire dans le cas des faibles densités ioniques, mais que nous éliminerons par la suite car nous ne l'avons jamais observé dans nos expériences.

Ce sont ces raisons qui nous ont amené à n'étudier pratiquement que les métaux non oxydables ou très faiblement oxydables comme l'*argent* et en nous limitant aux ions *argon* comme agent d'attaque.

Nous allons montrer que pour l'argent métal et pour les ions A^+, nous nous trouvons placés dans les conditions d'attaque sélective.

a) *Influence du gaz résiduel*

Par diffraction électronique, il ne nous a jamais été possible en ce cas d'observer une couche d'oxyde pendant le bombardement. Après bombardement, l'oxydation de l'argent a lieu mais elle est très lente. Il est impossible qu'elle puisse intervenir pendant l'attaque.

b) *Désorientation et redéposition*

Nous partons d'un cristal unique d'argent que nous avons poli mécaniquement. Avant bombardement nous observons un diagramme Debye et Scherrer montrant la structure polycristalline de la surface écrouie. Après bombardement, nous n'observons plus qu'un diagramme de taches qui indique la disparition de cette couche superficielle (fig. 23 et 24).

Cette expérience nous permet d'affirmer que la désorientation du cristal après bombardement est trop faible pour être observée par diffraction électronique, ce que nous confirmons dans le chapitre suivant.

Dans les conditions de vide dans lesquelles on opère, le libre parcours moyen est supérieur à 2,5 cm, distance maximale qui sépare la cathode de la cible. Il ne peut y avoir de redéposition, ce qui est confirmé par le diagramme de diffraction du cristal unique.

2° Paramètres qui agissent sur l'attaque

En utilisant des ions argon pour bombarder des cibles d'argent sous une pression de 10^{-4} mm Hg, il est possible d'envisager le phénomène d'attaque sélective avec toutes les restrictions qu'elle comporte et que nous venons de signaler et, par suite, de retenir un certain nombre de résultats concernant les rendements de pulvérisation, surtout parce que les conditions de pression sont moins rigoureuses que dans les expériences faites sur un grand nombre de métaux oxydables. Parmi ces résultats, nous citerons ceux de F. Grunlund et W. J. Moore [40, 41], O. Almen et G. Bruce [42], G. K. Wehner [43] et F. Keywell [44]. On peut estimer la précision des mesures à environ 10 % près.

Elles conduisent à deux résultats importants :

a) Il existe une périodicité dans la valeur du coefficient de pulvérisation, fonction du numéro atomique de l'ion incident, cette périodicité étant celle du tableau de Mendéléïeff.

b) A l'intérieur d'une même famille, ce coefficient varie comme $M.L/.E/E$ avec une bonne approximation (M masse de l'ion incident; E énergie initiale des ions). Nous avons rassemblé dans la figure 25 les différents résultats dont on peut faire état concernant ce coefficient de pulvérisation.

D'autre part, certains auteurs ont étudié l'influence de l'angle d'incidence du faisceau ionique et de l'orientation de la surface sur le coefficiet de pulvérisation. M. Denoux [82] a établi une corrélation entre le coefficient de pulvérisation et la densité superficielle; P. K. Rol [45] et R. Castaing [46] ont signalé une augmentation de la pulvérisation avec l'angle d'incidence.

D'une façon beaucoup plus qualitative, C. Cassignol [47] a montré l'existence d'une variation du coefficient de pulvérisation avec la densité ionique, dans le cas très particulier d'un bombardement d'une cible de cuivre par des ions Cs^+. D'après cet auteur, il semblerait que le rendement de pulvérisation soit d'autant plus important que la densité est elle-même plus élevée, ce qui prouve une saturation de la cible en Cs^+. Cet exemple montre, comme nous le disions dans le paragraphe précédent, la prudence avec laquelle on doit opérer lorsqu'on cherche un sens physique au rendement de pulvérisation.

Cependant, même dans le cas où l'on peut négliger cet effet de saturation, il est toujours possible que la densité ionique intervienne dans le phénomène de pulvérisation, ce qui entraîne *ipso facto* l'absence de « loi de réciprocité » dans le domaine de l'attaque sélective. Nous laisserons momentanément cette question de côté.

On est ainsi en droit de classer les facteurs qui influent sur le décapage ionique en deux

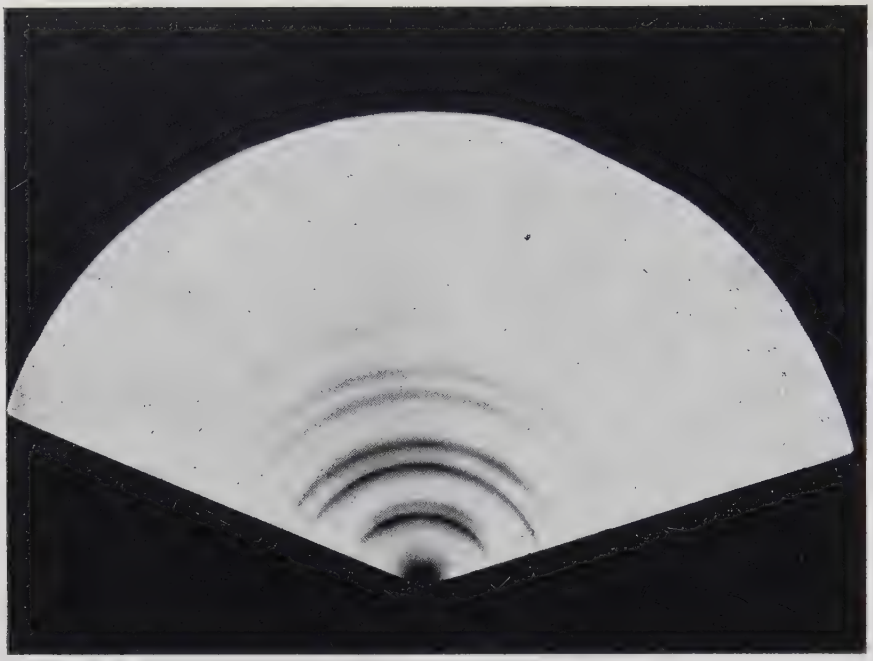


FIG. 23
Diagramme de diffraction par réflexion d'un échantillon d'argent unicristallin poli mécaniquement avant bombardement.

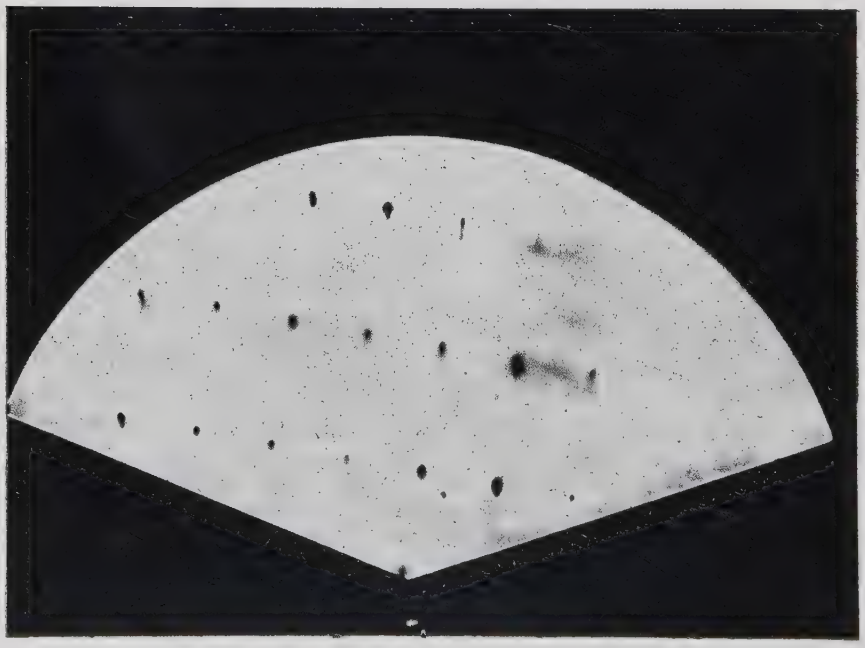


FIG. 24
Après bombardement de quinze minutes le même échantillon. Rotation pendant le bombardement, angle d'attaque 30°.

groupes : ceux qui définissent le faisceau ionique et ceux qui définissent la cible. Il s'agit dans le premier groupe principalement de l'énergie des ions et de leur nature, de la direction des ions par rapport à la normale à la cible et de leur densité; et, dans le deuxième, de la nature de la cible, de sa structure cristalline, de la nature de la liaison interatomique (donc de la température) et, comme nous aurons l'occasion de le voir plus loin, de la densité des défauts et de leur répartition.

3° Intérêt des études par diffraction et microscopie électroniques

Le nombre et la variété des paramètres que nous venons d'énumérer expliquent pourquoi les mesures du coefficient de pulvérisation faites jusqu'à ces dernières années sont dans beaucoup de cas inutilisables, soit par suite d'une ou plusieurs imprécisions dans les données expérimentales, soit parce que la mesure est elle-même peu précise, et c'est souvent le cas lorsqu'on a à tenir compte des coefficients d'émission secondaire électronique. Nous abandonnerons donc dans ce qui suit cette méthode de recherche en procédant à l'étude de la cible elle-même après attaque ionique.

K. Mihama et J.-J. Trillat [48], R. L. Cunningham et Coll [49] ont montré par microscopie électronique une influence de l'angle d'attaque sur la morphologie superficielle, et K. Mihama [17], en opérant sous incidence normale, a montré une modification de la forme des taches de diffraction après attaque ionique d'un cristal unique d'or. Nous avons donc employé ces deux techniques dans l'étude de l'attaque sélective, en adoptant une terminologie due à K. Mihama.

Nous commencerons par observer les modifications de structure cristalline ou les variations de morphologie superficielle en utilisant la diffraction électronique par réflexion, qui est une technique particulièrement adaptée à l'étude des couches superficielles. Puis nous vérifierons certaines de nos hypothèses à l'aide de la microscopie électronique.

4° Mode de préparation des échantillons

Avant d'introduire les cristaux d'argent dans l'enceinte sous vide, on polit soigneusement l'échantillon, mécaniquement d'abord, à la pâte diamantée 0,25 μ, puis par polissage électrolytique, en utilisant un bain au cyanure de potassium [50]. Dans ces conditions, la surface ne présente aucune couche d'écrouissage, si ce n'est une très faible couche amorphe [51] qui est sans doute une couche d'adsorption ou une couche à structure microcristalline bien fine (couche de Beilby, d'ailleurs éliminée quelques secondes après le commencement du bombardement).

On doit utiliser dans toute étude sur le bombardement ionique un polissage électrolytique préalable, en prenant grand soin d'éviter tout gravage ou poussières incluses dans la surface. Ce mode de préparation est particulièrement important à suivre, car il faut partir d'un état de surface aussi représentatif que possible du solide qu'on désire bombarder; le décapage ionique étant un phénomène très lent, l'aspect de l'attaque après des temps de bombardement prolongé de l'ordre de dix heures dépendra encore en effet des impuretés qui l'auront modifié tout à ses débuts, et rendra difficile l'interprétation des figures visibles en microscopie électronique.

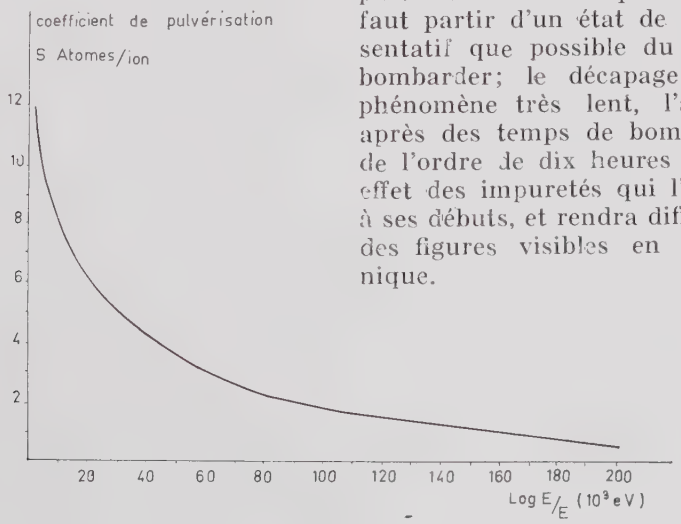


FIG. 25

Rendement de pulvérisation de l'argent par des ions argon dans le domaine d'énergie de 100 à 100 000 eV. Les abscisses sont exprimées en fonction de L E/E; E étant l'énergie initiale des ions.

CHAPITRE III

Etude de l'attaque sélective par diffraction électronique

A. — ASPECTS DES DIAGRAMMES

1° Elongations principales

Les surfaces des différents cristaux bombardés ont des indices de Miller simples. Par ordre de densité superficielle décroissante, ce sont pour des réseaux cubiques à faces centrées les plans (111), (100), (110), (210), (221), (311). On a observé d'autre part un échantillon polycristallin à gros grains.

a) *Caractéristiques générales des diagrammes*

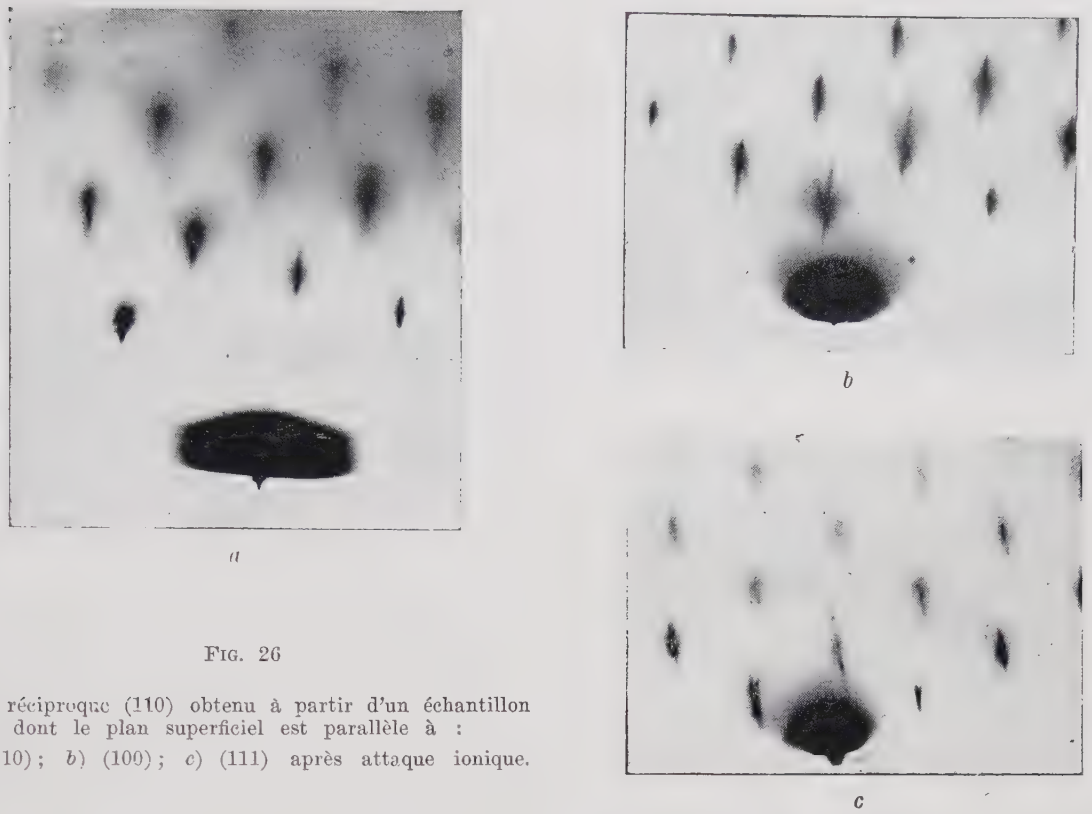
On constate que les diagrammes de diffraction donnés par les différents plans après un bombardement d'une durée de trois à cinq heures présentent tous ces points communs :

1. Lorsque le faisceau d'électrons qui frappe la surface sous incidence rasante dans les conditions de Bragg a sa trace perpendiculaire à une direction [110] faisant un angle supérieur à 70° avec la surface de l'échantillon (angle entre la normale à la surface et la direction [110], les taches du diagramme sont allongées dans une direction sensiblement perpendiculaire à la ligne d'ombre (elle peut faire en réalité un angle de l'ordre de 70° avec elle). Nous observons donc ce phénomène d'élongation quelle que soit l'orientation des plans que nous avons définis ci-dessus, et pratiquement quel que soit le plan, puisqu'une direction [110] répondra toujours à la condition énoncée.

La figure 26 représente trois diagrammes pris dans ces conditions pour trois cristaux dont l'orientation superficielle est respectivement (111), (110) et (210).

2. Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface avec sa trace parallèle à une direction [110] ou bien, dans le cas du plan (210), sa trace parallèle à une direction [$1\bar{2}0$] (qui fait un angle inférieur à 20° avec une direction [110]), on constate sur les diagrammes de diffraction correspondants que les taches ont pris une forme de V renversé, c'est-à-dire se présentent sous la forme d'une double élongation qui délimite un angle que nous appellerons θ (fig. 27). Cet angle θ dépend peu de l'orientation superficielle; il ne dépend pas de la position de la tache, du moins aux erreurs de mesures près évaluées à 1°.

Ces types de diagrammes ne sont pas obtenus après un bombardement ionique de courte durée de l'ordre de dix à quinze minutes. Dans ce cas, la tache de diffraction ne présente aucune structure visible. Au contraire, pour des durées de deux à trois heures, cette structure est visible dans tous les cas.



a

b

c

FIG. 26

Plan réciproque (110) obtenu à partir d'un échantillon dont le plan superficiel est parallèle à :
a) (110) ; *b*) (100) ; *c*) (111) après attaque ionique.

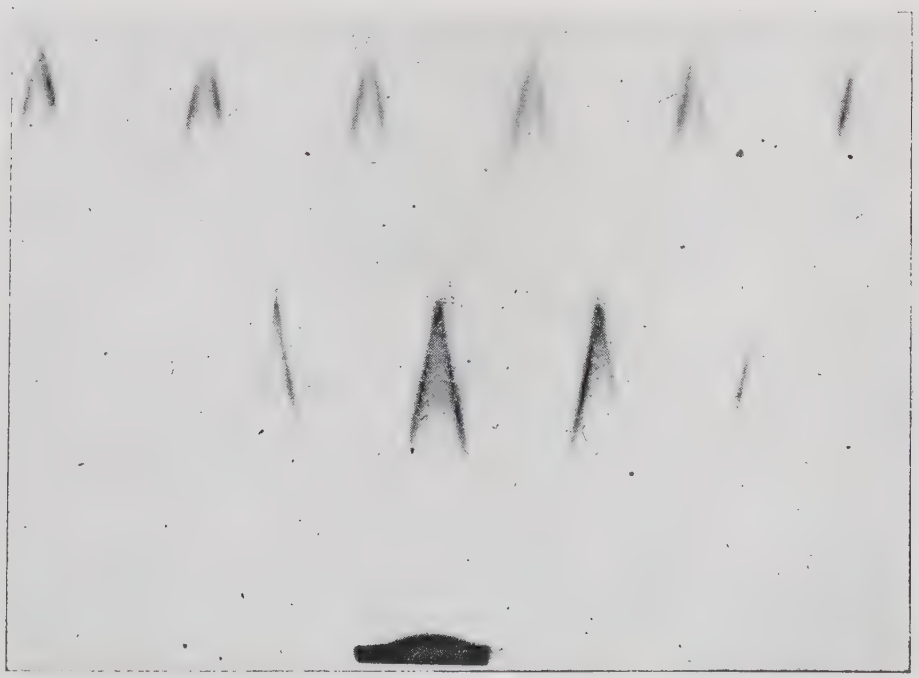


FIG. 27

Diagramme de diffraction électronique d'un cristal d'argent, plan : (210) ; faisceau d'électrons parallèle à [1$\bar{2}$0] après bombardement par des ions A+ accéléré sous 8 kV, angle d'attaque 75°, trace des ions [1$\bar{2}$0].

b) *Aspects particuliers*

Il existe de grandes différences entre les divers diagrammes. Lorsque les électrons sont sensiblement perpendiculaires à une direction [110] de la surface (cas n° 1), il semble que l'élongation unique soit d'autant moins marquée que la densité superficielle est plus élevée. La figure 26 illustre cette remarque. Cependant, cette densité superficielle n'est pas le paramètre convenable, car le diagramme de diffraction obtenu à partir d'un plan (210) présente des élongations beaucoup plus importantes que celui qui est fourni par un plan (221), par exemple, de densité superficielle plus faible. Or, c'est l'absence d'une direction [110] parallèle à la surface qui différencie le plan (210) de ceux que nous avons déjà cités.

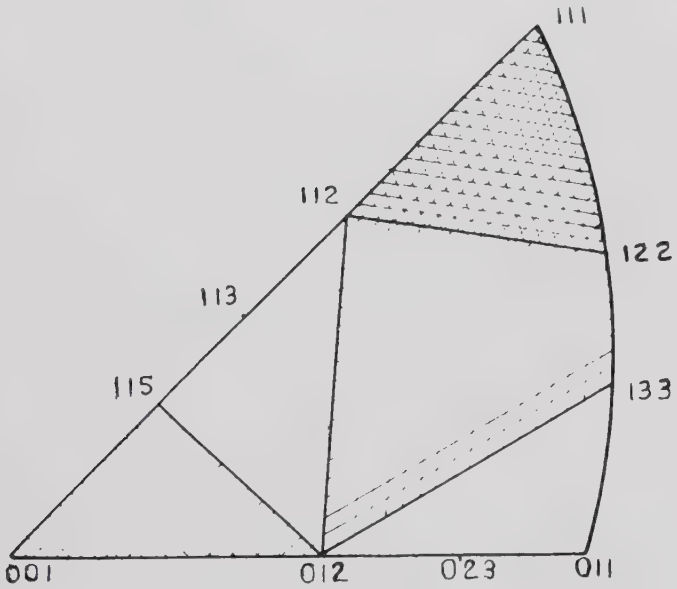


FIG. 28

Projection stéréographique donnant les orientations cristallines en fonction du nombre de directions [110] faisant un angle supérieur à 70° avec le plan superficiel d'un cristal d'argent.

Lorsque les électrons sont sensiblement parallèles à une direction [110] en incidence de Bragg (cas n° 2), cette variation de la longueur des côtés du V renversé avec le nombre de directions [110] parallèles au plan superficiel est encore plus prononcée.

En classant les différentes orientations des normales aux surfaces d'après le nombre de directions [110] faisant un angle supérieur à 70° avec elles, on obtient différentes régions sur une projection stéréographique. Ce sont celles qui sont indiquées sur la figure 28. Il n'existe qu'une seule direction [110] qui fasse un angle supérieur à 70° avec la normale à la surface du cristal lorsque son orientation est donnée par un point de l'une des deux régions non hachurées, et l'on constate que c'est pour de telles orientations que l'élongation des taches de diffraction est la plus facile à obtenir.

Nous choisirons dans ce qui suit une telle orientation pour la surface du cristal que l'on bombarde. Ce sera donc l'orientation (210). Comme nous l'avons déjà dit, il n'existe qu'une seule direction [110] faisant un angle supérieur à 70° avec la normale à (210) (71° 34').

2° Elongations secondaires

A côté de ces élongations que nous avons appelées principales, existent d'autres élongations qui, par symétrie, seront appelées secondaires, parce que généralement beaucoup moins importantes en étendue. On les retrouve dans tous les diagrammes quelles que soient les orientations. La figure 29 représente une tache fortement agrandie où les deux types d'élongations sont visibles. Lorsqu'on bombarde un plan (111) les élongations secondaires sont pratiquement les seules à être observées et les taches se présentent sous la forme d'astérisque. C'est un tel aspect que Mihama [17] a obtenu dans le cas de l'or. Enfin, la tache de

FIG. 29

Tache (001) de diffraction correspondant à 2 cristaux dont les surfaces respectives ont pour indices (001) et (112).

diffraction (000), c'est-à-dire la tache qui se trouve au point d'intersection du faisceau incident avec l'écran, présente également la même structure (fig. 30). Les angles formés par les différentes branches qui constituent l'astérique varient avec la direction des électrons sur la surface et varient également avec l'orientation de celle-ci (fig. 31).

Fig. 30

Tache (000) du diagramme de diffraction donné par un cristal d'argent dont le plan superficiel est parallèle à (001). La direction des électrons est parallèle à (001). Incidence normale des ions lors de l'attaque.

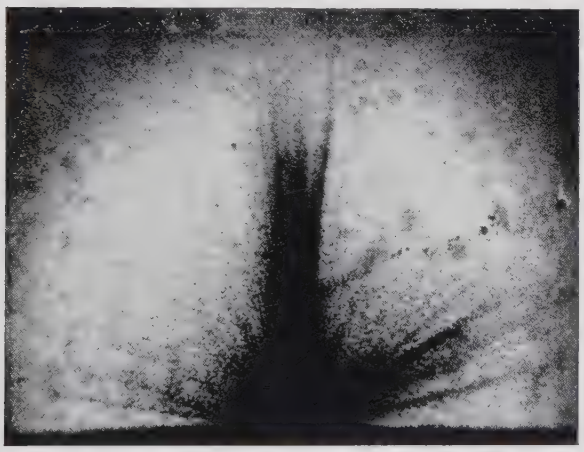


Fig. 31

Tache (000). Le plan superficiel étant maintenant (110).

B. — EFFETS D'UNE VARIATION DE L'ANGLE D'ATTAQUE DU FAISCEAU IONIQUE SUR L'ASPECT DU DIAGRAMME

1° Choix de l'orientation de l'échantillon

Nous avons étudié, d'une part, l'influence de l'angle d'attaque (complémentaire de l'angle d'incidence) sur l'aspect de ces élongations,

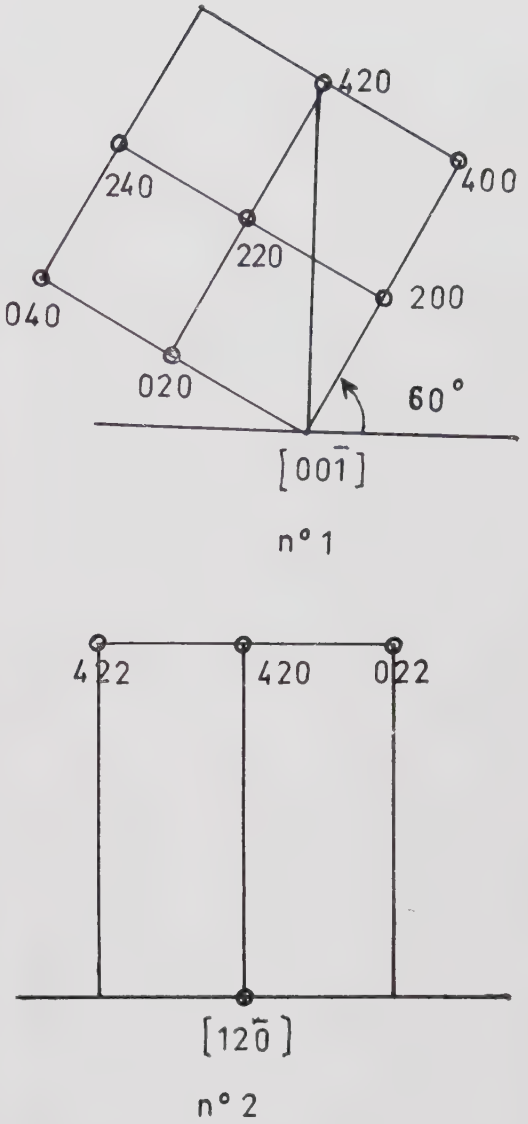


Fig. 32
Réseau réciproque de l'argent :
— N° 1 : plan (001), — N° 2 : plan (1$\bar{2}$0).

d'autre part, l'influence de la direction azimutale du faisceau en faisant varier la trace des ions. Nous avons utilisé dans cette étude un échantillon d'argent ayant sa surface parallèle au plan (210) pour les raisons indiquées un peu plus haut. Le canon est animé d'un léger mouvement de balayage pour assurer une attaque homogène de la surface. Ce balayage conduit à une divergence supplémentaire du faisceau ionique de l'ordre de 5°, donc une incertitude totale de 15°.

Pour faciliter la compréhension des diagrammes, nous représentons sur la figure 32 l'intersection du réseau réciproque de l'argent

par les plans réciproques (001) et (1$\bar{2}$0), les indices qui sont portés étant les indices des taches des deux types de diagrammes obtenus.

FIG. 33

Plan réciproque (001) de l'argent lorsque les ions bombardent le plan (210) sous incidence de 45°.

2° Comparaison entre les deux types d'élongations

a) *La trace du faisceau d'électrons sur la surface est parallèle à [001]*

Nous avons bombardé la surface d'argent successivement sous un angle d'attaque de 30°, 45°, 75° et 90°.

Nous n'observerons aucune variation des diagrammes tant du point de vue intensité des taches que du point de vue dimension des élongations principales, la direction de ces dernières étant toujours sensiblement perpendiculaires à la ligne d'ombre. Toutefois, certaines taches présentent une structure plus complexe; à côté de l'élongation principale viennent s'ajouter des élongations secondaires dont nous avons parlé dans le paragraphe précédent. Ce type d'élongations dépend beaucoup des conditions du bombardement; par exemple, lorsque les ions bombardent le plan (210) sous une incidence de 45°, la tache (020) présente, à l'exclusion de toutes les autres, des élongations secondaires (fig. 33). Lorsque l'angle d'attaque est de 75°, les trois taches (020), (220) et (200) présentent également ce type d'élongations. Ce sont d'ailleurs toujours les taches voisines de la tache centrale qui ont cette structure (fig. 34).

FIG. 34

Même plan, mais les ions font un angle d'attaque de 75°

b) *La trace du faisceau d'électrons sur la surface est parallèle à* [$1\bar{2}0$]

La position des élongations principales reste inchangée. L'angle θ entre les deux élongations ne varient pratiquement pas. Par contre, l'intensité des différentes élongations dépend de la position de la tache et de l'angle d'attaque du faisceau ioique et varie souvent d'une branche à l'autre du V renversé.

On observe, d'autre part, à côté des élongations principales, des élongations secondaires. Sur la figure 35 par exemple une élongation secondaire perpendiculaire à la ligne d'ombre est visible (il s'agit d'un bombardement effectué sous un angle d'attaque de 30°). Nous devons également signaler la très grande difficulté d'obtenir le diagramme de double élongation dans le cas d'un bombardement sous un angle d'attaque de 30°. On retiendra que dans ce cas une direction [110] fait avec la direction du faisceau d'ions un angle de 15°.

Fig. 35

Surface (210) d'argent bombardée par des ions A+ sous un angle d'attaque de 30°, trace du faisceau parallèle à [001]. Diagramme de diffraction, les électrons étant parallèles à [120].

3° Rappel des principaux résultats

Les diagrammes de diffraction électronique, après bombardement ionique de surfaces d'argent de différentes orientations et sous des incidences variables, se caractérisant par deux types d'élongations : le premier type, qui est celui des élongations principales, *ne dépend pratiquement pas de l'orientation des ions ni de la position de la tache de diffraction,* si l'on ne tient pas compte des variations d'intensité des taches avec l'orientation du faisceau ionique.

Nous avons rassemblé dans le tableau I les différentes valeurs de θ pour des orientations superficielles ou des angles d'attaque différents; nous donnons également les valeurs de θ pour différentes orientations du faisceau électronique.

Tableau I

a) *Variation de l'angle θ avec la direction des électrons. Angle d'attaque : 30°.*

Orientation des électrons		Valeurs de θ pour les taches		
δ	Ψ	$42\bar{2}$	420	422
5°	5°	18°15'	21°30'	19°20'
5°	6°	20°15'	19°40'	19°40'
5°	3°30'	21°55'	22°25'	21°35'
4°	0°	20°20'	20°20'	19°30'
5°	0°	20°15'	20°15'	21°50'

b) *Variation de l'angle θ avec l'incidence des ions.*

Angle(α) d'attaque	30°	45°	75°	90°
θ	26°	24°	23°	22°

c) *Variation de l'angle θ avec le plan superficiel (α = 90°).*

(210)	(110)	(111)	(311)	(100)
22°	19°	16°	26°	25°

Le deuxième type, appelé élongations secondaires, *varie avec l'orientation de la surface, avec la direction des ions et avec la direction des électrons.* Si nous effectuons une rotation de l'échantillon pendant le bombardement, on avantage les élongations principales par rapport aux élongations secondaires.

Nous terminerons cette étude descriptive en notant qu'après bombardement, les diagrammes de diffraction font apparaître certaines directions privilégiées qui sont très généralement des directions [110], mais également [100], et dans certains cas des directions voisines des directions [110] comme [1$\bar{2}$0]. Nous reviendrons sur ce point dans les chapitres suivants.

Nous allons maintenant donner l'interprétation de ces différents types d'élongation.

C. — INTERPRÉTATION DES DIAGRAMMES

1° Etude des élongations principales

A cet effet, nous avons utilisé un microscope électronique JM T 4 en plaçant l'objet en position de diffraction haute résolution. La distance objet plaque est égale à 21,16 cm. La divergence angulaire du faisceau est de l'ordre de 10^{-4} radian. Dans tous les clichés que nous avons pris, nous opérons de façon à réduire le plus possible la densité ionique jusqu'à une valeur de l'ordre de 10^{-5} μ A/cm^2 au niveau de l'échantillon, pour éviter, d'une part, une contamination de l'échantillon, afin d'augmenter, d'autre part, la résolution en diminuant la section du faisceau et en réduisant l'échauffement et la charge de l'échantillon. La tension d'accélération des électrons, qui est de 60 kV, est stabilisée à 10^{-4} avec une dérive pratiquement nulle pendant vingt secondes. La résolution de l'appareil est de l'ordre de 10^{-5}. Nous pouvons donc dire que la limitation de résolution est due à l'objet.

Nous avons vu que les élongations principales étaient peu affectées par la direction du faisceau ionique, mais par contre dépendaient, bien que faiblement, de l'orientation de la surface du cristal. Nous avons montré, en outre, qu'une variation de l'orientation azimutale du faisceau d'électrons n'avait que peu d'influence sur l'angle θ de la double élongation, et que seule l'intensité des taches variait.

Nous avons ainsi effectué une rotation de 90° autour d'un axe normal à la surface (210), en partant d'une direction parallèle à [1$\bar{2}$0] pour la trace du faisceau électronique et en suivant les différents aspects de la tache [4$\bar{2}$0] au cours de cette rotation puisque cette tache satisfait toujours aux conditions de Bragg (fig. 36). Nous observons que, pour une variation de l'angle azimutal de l'ordre de 3° à partir de la direction [120], on obtient deux élongations avec un maximum sur chacune d'elles et une intensité sensiblement symétrique. Puis à partir de 12°, l'intensité des élongations devient très faible pour faire place finalement à une seule élongation dont l'intensité varie avec l'angle d'incidence des électrons, c'est-à-dire avec les conditions de Bragg.

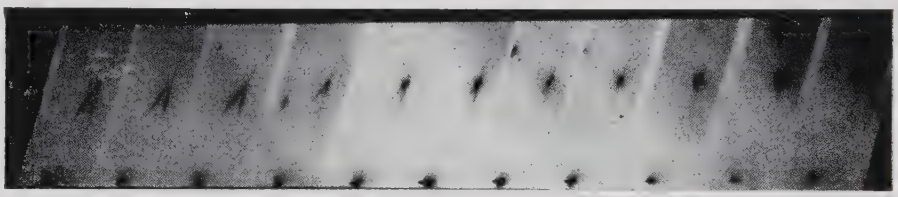


FIG. 36

Variation de l'aspect de la tache [4$\bar{2}$0] lorsque la trace du faisceau électronique tourne de 90° autour de la normale à (210) en partant d'une direction [1$\bar{2}$0].

Nous avons, d'autre part, observé que le point d'intersection des deux élongations coïncide avec la tache de diffraction dont la position est fournie par la théorie cinématique des électrons sans réfraction. En effet, au bout de 30 minutes, la surface étant seulement polie mécaniquement, on obtient simultanément le diagramme désorienté et le diagramme de taches, et l'on observe que, pour une tache donnée, le point d'intersection des élongations se trouve sur l'anneau de même indice (fig. 37).

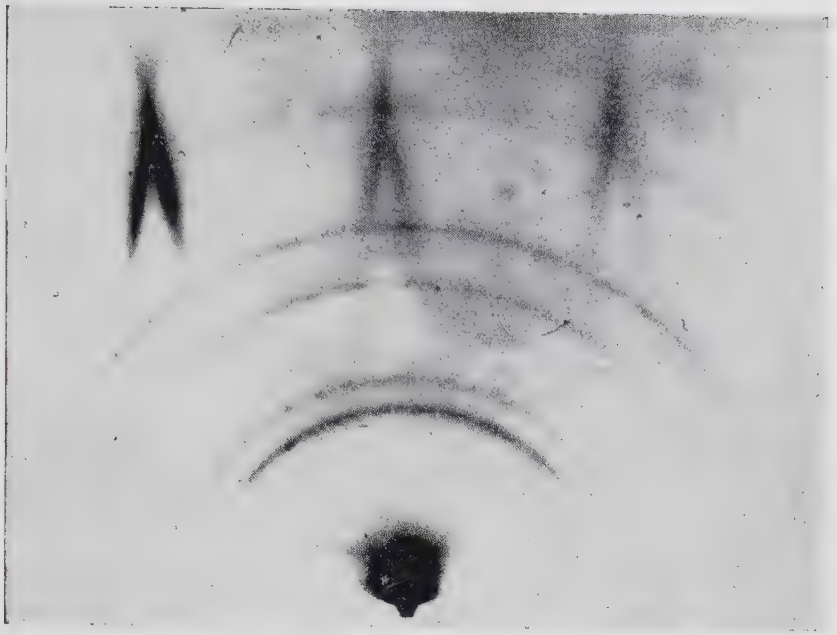


FIG. 37

Diagramme de diffraction simultané de Debye et Scherrer et de cristal unique après un bombardement de courte durée.

On ne peut donc interpréter ce type d'élongation qu'en supposant une réflexion des électrons avec réfraction sur les plans limitant un dièdre dont l'arête est parallèle à $[1\bar{2}0]$ ou [110]. (La précision des mesures n'est pas suffisante pour décider entre ces deux directions et nous pensons de plus qu'il existe une certaine dispersion entre elles). Le faisceau électronique entre et sort par la même face (il s'agit donc d'une vraie réflexion).

La distribution de l'intensité le long de l'une des deux élongations d'une tache de diffraction a été obtenue au moyen d'un microphotomètre; on peut ainsi déterminer avec une meilleure précision la position du maximum et calculer *le potentiel interne moyen* par la méthode indiquée par Yamaguchi [52].

Si l'on utilise la formule approchée :

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{V}{2E} \cdot \frac{L^2}{b}$$

(a : distance entre la position du point d'intersection des deux élongations et celle du maximum donnée par la figure 38; E: énergie des électrons; L : distance échantillon-plaque photographique; b : distance de la tache à la ligne d'ombre), on trouve facilement avec les données suivantes que V, potentiel interne moyen, est égal à 23,3 V ± 1 V.

a = 4,2 ± 0,2 mm E : 50 keV
L = 423 mm ± 1 mm b = 20 mm

Or, le potentiel moyen calculé d'après la méthode de V. F. D. Tull [53] est de l'ordre de 22,2 V, donc pratiquement le même. On obtient ainsi *une méthode très générale d'étude du potentiel interne moyen* pour les métaux cubiques faces centrées.

Une indétermination sur la valeur de a provient de la largeur de la tache figurant le deuxième maximum. Cette largeur provient de la courbure de la surface qui produit la réfraction, qui est une surface par ailleurs très lisse (Miyake [54]). Cette courbure se manifeste encore dans l'aspect de la tache $[4\bar{2}0]$ de la figure 36 au cours de la rotation du cristal autour d'un axe normal à sa surface. Si la surface qui produit la réfraction était plane, l'extinction des taches au cours de la rotation s'effectuerait d'une façon discontinue et ne présenterait pas les transitions que l'on observe. La figure 39 est une confirmation de cette hypothèse; il s'agit d'une empreinte de

la surface (210) après bombardement ionique; on observe très nettement les surfaces courbes à arêtes de rebroussement parallèles à [120].

scopie électronique, il est possible d'obtenir les directions cristallographiques correspondantes. Cette étude fera l'objet de la première partie du chapitre IV.

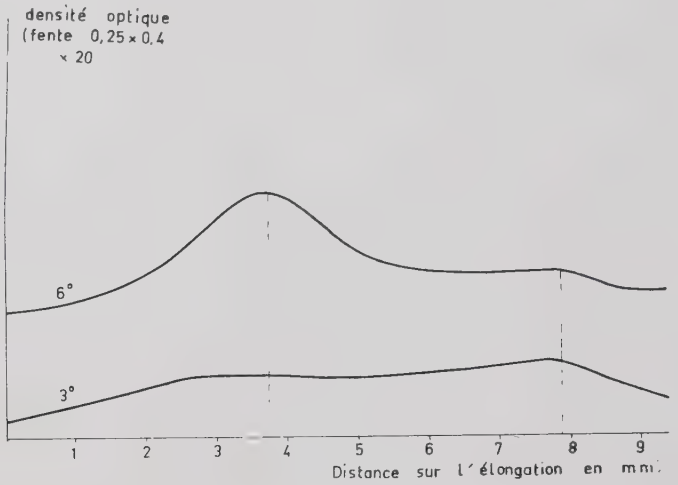


FIG. 38

Photométrie le long d'une branche d'une paire d'élongations pour deux directions différentes des électrons faisant entre elles un angle de 3° (voir fig. 36).

Nous voyons donc que la perturbation apportée par le bombardement ionique est suffisamment faible pour ne pas agir sur le terme constant du développement du potentiel en série tripériodique de Fourier. Nous allons maintenant montrer qu'il n'est actuellement pas possible de se prononcer sur les autres termes de ce développement.

2° Etude des élongations secondaires

D'après ce que nous venons de voir, il ne fait pas de doute que les élongations secondaires sont dues à un mécanisme de double réfraction qui dépend des figures d'attaque développées par le bombardement ionique. Uyeda et Coll [55] ont montré que les directions d'élongations sont les projections sur le plan réciproque observé d'une normale à l'arête du dièdre limité par les deux faces traversées par les électrons.

Si nous agrandissons la tache (000) qui dépend du facteur de forme d'après la théorie de von Laue [56], on peut faire correspondre à chaque élongation un groupe de deux plans et déterminer leur orientation par rapport à la surface (210). Certains de ces plans passent par la direction [001], d'autres par $[1\bar{2}0]$. Par comparaison avec les clichés de micro-

Ce mécanisme est bien connu et de nombreux auteurs en ont déjà fait mention, notamment S. Miyake [57], Honjo [58] et Watanabe [59], ce dernier auteur a étudié de cette façon la surface du sulfure de zinc après attaque chimique. D'autre part, Sturkey [60] a montré qu'il était théoriquement possible de calculer le potentiel moyen à partir de la distance qui sépare la tache de diffraction donnée par la théorie cinématique sans réfraction et la tache obtenue après transmission avec réfraction. Nous avons pu effectuer cette mesure parce que les taches dues à la réfraction sont très diffuses et qu'il est très difficile d'en localiser le centre. Or, Sturkey n'utilisait que la théorie cinématique de l'électron; si l'on utilise la théorie dynamique de Bethe et Kato [11], on devrait s'attendre à obtenir un dédoublement de la tache de réfraction. Cette théorie a été vérifiée expérimentalement dans le cas de MgO par Honjo et Mihama [62].

A partir des mesures de distances entre les deux maximums, pour différentes taches du diagramme, on peut calculer les coefficients du développement en série de Fourier du potentiel. Mais, comme nous venons de le voir, l'aspect diffus des taches nous cache cette structure si elle existe.

Une hypothèse est alors possible : le bombardement ionique produirait une perturbation du réseau, qui entraînerait une dif-

FIG. 39

Micrographie électronique × 15 000 d'une surface (210) d'argent après attaque par des ions A+ accélérés sous 8 kV échantillon tournant, la direction [$1\bar{2}0$] ou [$\bar{1}10$] figure sur le cliché.

fusion des ondes électroniques sans possibilité d'interférence entre deux ondes comme la théorie dynamique le laisserait prévoir. Cependant beaucoup d'autres causes de décohérence peuvent être invoquées; il est donc encore trop tôt pour conclure. Certaines particularités des taches ne sont pas encore expliquées et des études plus fines seront nécessaires pour comprendre complètement le mécanisme de la formation de ces taches, et pour pouvoir utiliser avec une complète efficacité cette nouvelle méthode d'approche du bombardement ionique.

CONCLUSION

Nous avons vu dans ce chapitre que le bombardement ionique entraîne une perturbation qui ne peut être que très faible, car elle n'a d'effet que sur les termes d'ordre supérieur du développement du potentiel en série de Fourier.

Nous pouvons également affirmer que le mécanisme de l'attaque sélective dépend d'un certain nombre de directions et en particulier des directions [110].

CHAPITRE IV

Etude de l'attaque sélective par microscopie électronique

A. — PROPRIÉTÉS VECTORIELLES

1° Trièdre principal et directions fondamentales

Pour simplifier l'exposition des résultats, nous allons définir un trièdre principal dont l'origine est un point pris sur la surface du cristal et qui peut représenter avec une bonne approximation le premier impact d'un ion avec un atome de la cible. Les trois arêtes du trièdre sont les suivantes :

1. La normale à la surface définie par le vecteur unitaire $\vec{n}$.

2. La trace du faisceau ionique sur la surface : $\vec{T}$.

3. La perpendiculaire commune à ces deux directions : $\vec{\sigma}_1$.

Par rapport à ce trièdre, nous allons définir certaines directions :

1° La direction du faisceau ionique de vecteur unitaire $\vec{I}$, complètement définie par la donnée de l'angle entre $\vec{I}$ et $\vec{T}$, soit α;

2° Les directions [110] lorsqu'elles existent, qui font un angle supérieur à 70° avec $\vec{I}$, définies par les vecteurs unitaires $\vec{f}_i$ $i = 1, 2, 3$;

3° La direction [110] faisant un angle inférieur à 20° avec $\vec{n}$; définie par le vecteur unitaire $\vec{F}$.

Nous appellerons β_i l'angle entre $\vec{I}$ et $\vec{f}_i$ γ l'angle entre $\vec{I}$ et $\vec{F}$ et S l'angle entre $\vec{t}$ et $\vec{T}$. t : intersection du plan, $\vec{I}$, $\vec{f}^i$ (normale $\vec{\sigma}_2$) avec le plan superficiel π. Toutes ces directions et les angles qu'elles définissent sont représentés sur la figure 40.

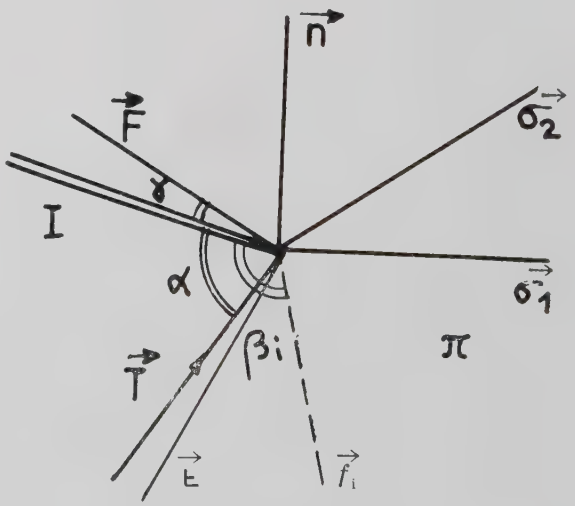


FIG. 40
Trièdre principal et directions privilégiées.

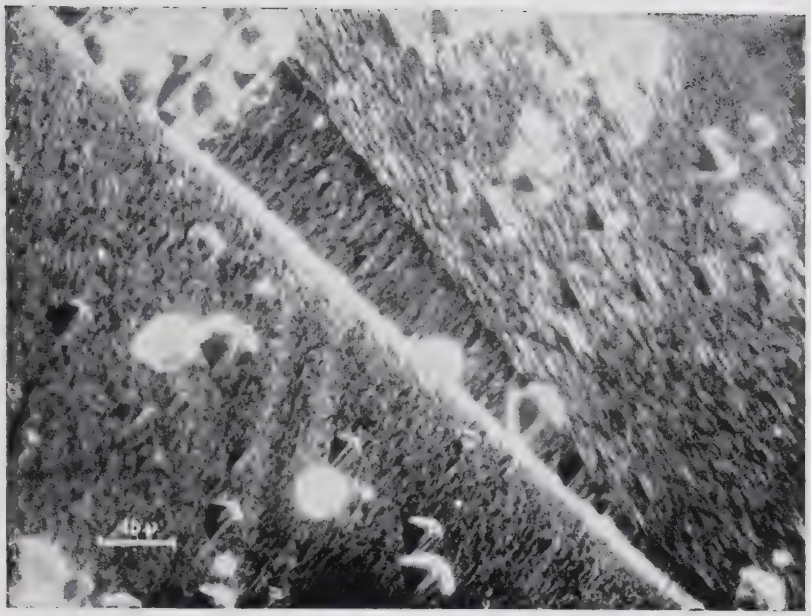


FIG. 41

Micrographie optique de trois cristaux dont un cristal maclé. Les directions [110] sont nettement visibles sur la photographie.

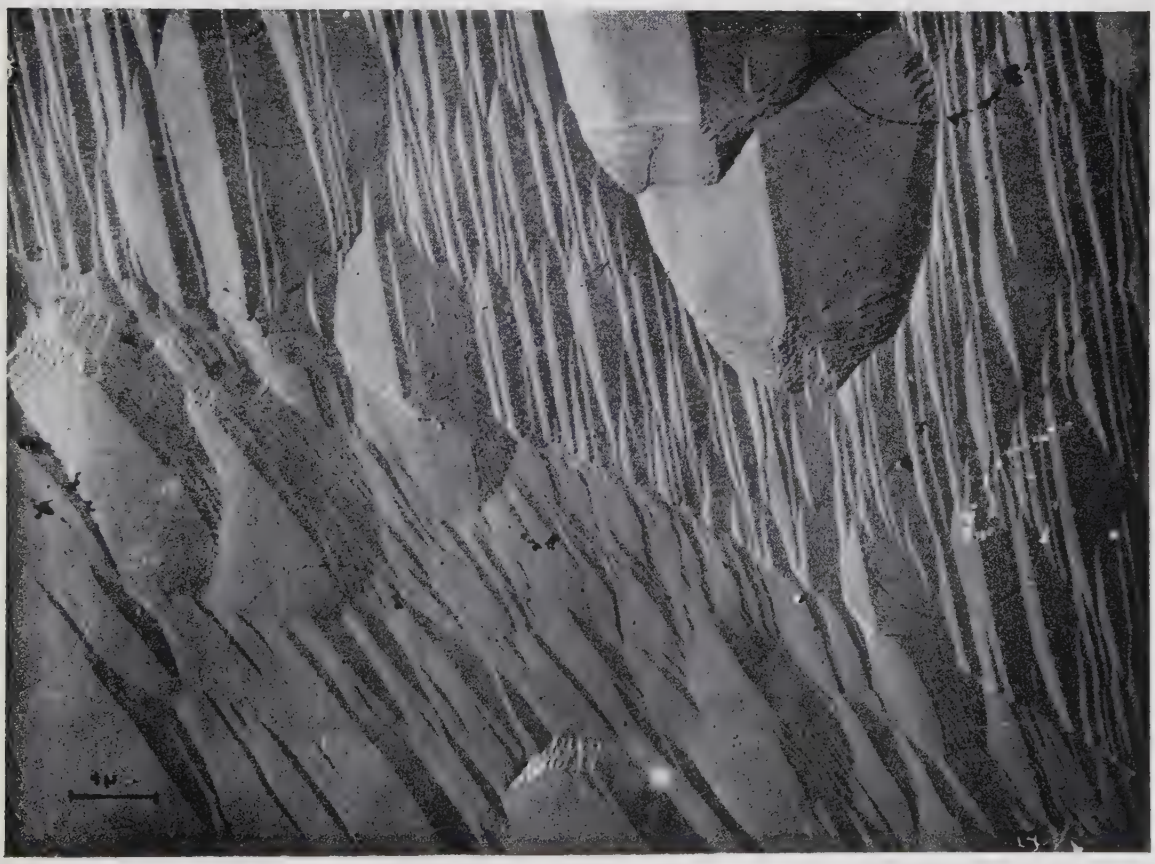


FIG. 42 × 11 000

Micrographie électronique au voisinage d'un joint séparant deux grains d'argent — réplique directe carbone-platine.

2° Plans cristallins révélés par le bombardement ionique

a) *Méthode*

Nous avons déjà montré [63] que l'attaque ionique révèle certains plans d'indice simple. Mais l'obtention d'une méthode beaucoup plus précise nous a permis de compléter ce travail. C'est donc cette nouvelle méthode que nous allons exposer et nous en indiquerons également le degré de précision.

Nous avons vu que les directions [110] ou [100] (et dans le cas particulier du plan (210), la direction $[1\bar{2}0]$ qui se confond du point de vue de l'attaque comme nous l'avons vu avec une direction [110]) sont révélées préférentiellement.

Ainsi, la figure 39, obtenue après bombardement d'une surface (210) en rotation pendant l'attaque ne laisse aucun doute sur l'identité de la direction $[1\bar{2}0]$ (ou [110] sous-jacente). Une telle arête, à l'exclusion de toutes les autres, est suffisamment longue pour être observable en microscopie optique, donc aisément repérable en microscopie électronique par sa longueur exceptionnelle. En outre, nous avons là une méthode très simple de métallographie pour déterminer une telle direction. La figure 41 donne l'aspect de différents joints de grains où l'on distingue très nettement les directions [110]. La figure 42 est une microscopie électronique au voisinage d'un joint de grain. Connaissant la direction du plan superficiel et une direction particulière dans ce plan, connaissant en outre la direction $\vec{I}$ des ions que l'on peut relier à la trace $\vec{T}$ sur la micrographie électronique en prenant soin d'ombrer la réplique suivant une direction qui fait toujours le même angle orienté avec cette direction $\vec{T}$ (en général l'angle entre la direction d'ombrage et $\vec{T} = 90°$; angle trigonométrique), il devient alors possible par des mesures d'angles faites sur les taches (000) de diffraction et sur la micrographie correspondante, de déterminer les orientations des différents plans et arêtes que l'on obtient sur les répliques, comme nous l'avons laissé prévoir dans le chapitre précédent.

Un exemple particulier va nous permettre d'expliquer dans le détail cette méthode. Nous avons choisi le plan (210) attaqué sous 75° par des ions argon pendant cinq heures avec un flux de l'ordre de 1 μ A/mm^2; la trace des ions est parallèle à $(00\bar{1})$ (en abrégé : A^+, cinq heures, 1 μ A/mm^2, $\vec{I}$: 75°, $\vec{I}$: $[00\bar{1}]$, $\vec{n}$: [210]). Nous obtenons les trois photographies de la figure 43, à savoir la micrographie électronique (43 *a*); la tache de diffraction (000) — électrons parallèles à la direction [001] (43 *b*) : la tache de diffraction (000) — électrons parallèles à la direction $[1\bar{2}0]$ (43 *c*).

La micrographie électronique doit être regardée comme la projection de la surface après attaque sur un plan normal à la direction [210].

b) *Détermination des plans passant par les directions préférentielles*

On peut facilement établir la correspondance entre les plans passant par les directions préférentielles et les élongations qu'ils produisent dans les taches (43 *b* et 43 *c*). Ce sont les élongations qui sont parallèles aux élongations principales. Nous avons vu qu'il s'agissait en réalité de surfaces courbes. L'orientation que l'on détermine est alors une orientation moyenne. Or, en étudiant l'élongation principale ρ de 43 *b*, on s'aperçoit qu'elle se décompose en fait en deux qui sont très voisines l'une de l'autre, de sorte qu'elles se recouvrent sur une grande partie de leur longueur. On peut cependant mesurer l'angle entre ces deux élongations et l'on trouve 6°. Ce résultat nous apprend que l'arête commune ne peut pas être la direction [120] (il ne pourrait y avoir qu'une seule élongation si l'on était dans ce cas). Au contraire, en supposant une direction [110] pour l'arête et les directions [110] et [221] pour les faces limitant le dièdre (directions moyennes), on doit obtenir les trois projections de la figure 44 qui montre un excellent accord avec l'expérience.

c) *Déterminations des autres plans*

Ces deux plans étant connus, et en utilisant toujours ce système de projection, on sait que les élongations de la tache (000) proviennent de la réfraction des électrons à travers les différents dièdres formés. On peut alors déterminer la direction de l'arête de certains de ces dièdres et l'orientation des plans qui les limitent comme nous allons le voir dans ce qui suit : il s'agit très généralement de déterminer les dièdres qui produisent une élongation donnée ou, inversement, de déterminer les élongations qui correspondent à un dièdre

FIG. 43 *a*

Micrographie électronique × 13 000 — réplique directe (carbone-platine) plan (210) de l'argent bombardé par des ions A+ sous un angle d'attaque de 75° pendant six heures — trace du faisceau parallèle à [001].

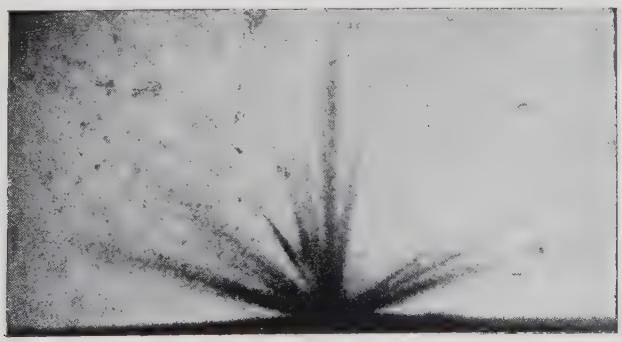


FIG. 43 *b*

Diagramme de diffraction tache (000) faisceau d'électrons parallèles à [001]. Mêmes conditions de bombardement que pour la fig. 43 *a*.

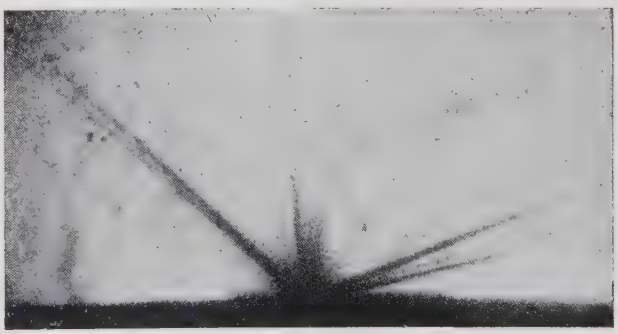


FIG. 43 *c*

Diagramme de diffraction tache (000) faisceau d'électrons parallèles à [$1\bar{2}0$]. Même conditions de bombardement que pour la fig. 43 *a*.

donné dans les deux projections 43 *b* et 43 *c*. Pour résoudre ce problème, nous devons nous servir des remarques suivantes :

1° Une élongation est la projection d'une normale à l'arête d'un dièdre d'après le schéma de la figure 45 qui représente le trajet de l'électron à travers le dièdre, en supposant négligeable la déviation introduite par le parcours dans le dièdre (l'annexe 1 montre quelles approximations l'on doit faire).

2° Lorsqu'un plan limitant le dièdre est sensiblement parallèle au faisceau électronique, l'élongation correspondante de la tache (000) du réseau réciproque sera sensiblement perpendiculaire à l'arête sur un plan de projection parallèle à celle-ci (fig. 46).

3° Lorsqu'une arête parallèle au plan superficiel fait un angle de 45° avec deux traces sur le plan du faisceau électronique (traces perpendiculaires l'une à l'autre), les angles entre les projections, sur les plans perpendiculaires à ces deux traces, de la normale que l'on cherche et des élongations correspondantes de la tache (000) sont les mêmes. La figure de l'annexe I illustre ce que nous venons de dire. En fait, comme nous le verrons dans la discussion sur la précision de cette méthode, on aurait avantage à connaître l'aspect de la tache (000) pour un grand nombre d'orientations azimutales du faisceau électronique.

4° Nous avons vu que l'aspect des élongations principales provient de la réfraction des électrons à travers des surfaces courbes à arêtes de rebroussement plus ou moins sinueuses, suivant que le maximum est plus ou moins net. Suivant l'aspect des élongations de la tache (000), on pourra indiquer si elles proviennent de telles surfaces. A une plus ou moins grande dispersion dans l'orientation des arêtes correspondront des élongations plus ou moins diffuses. Enfin, pour la détermination des orientations dans le cas général, nous utilisons la méthode développée dans l'annexe I.

Notre but est donc double : introduire une nouvelle méthode d'étude de l'attaque sélective et élucider son mécanisme. La précision des mesures est donc très importante à connaître. Or, la principale difficulté dans les mesures d'angles et de détermination d'une direction sur une micrographie électronique, réside essentiellement dans l'incertitude avec laquelle

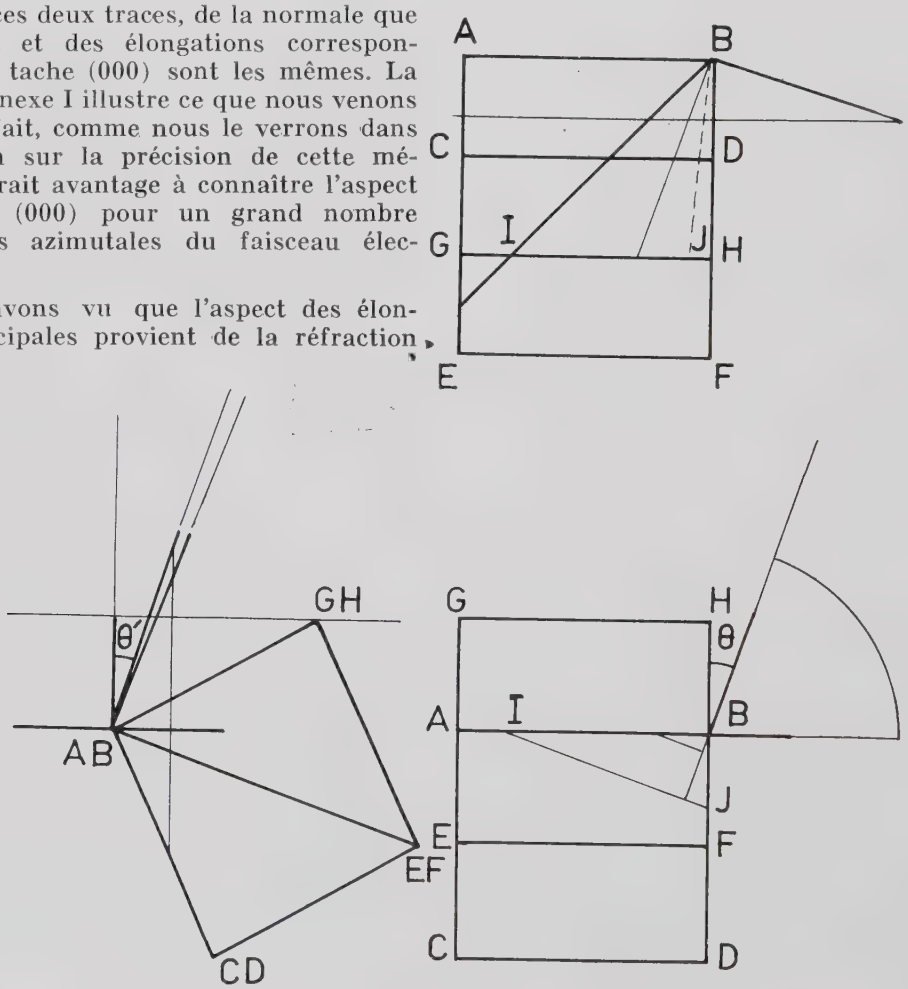


Fig. 44

Projections du réseau de l'argent sur le plan (210) perpendiculairement au plan [12$\bar{0}$] détermination des différentes élongations dans le cas de deux plans (110) et (221), formant un dièdre.

est connu le plan superficiel; incertitude due au processus expérimental lui-même, principalement à cause du polissage électrolytique qui produit une surface plane à l'échelle de la microscopie optique, mais qui se présente comme une succession de vallonnements en microscopie électronique. De plus, après attaque, on observe comme nous venons de le dire, des surfaces courbes à arêtes de rebroussement suivant les directions [110]. La section d'un dièdre par une telle surface peut également introduire une erreur sur l'orientation de l'arête qui en résulte. Enfin, dans le cas où aucune direction [110] n'est parallèle à la surface, la figure de corrosion qui se développe peut présenter un aspect plus ou moins sinueux, ce qui complique encore les mesures. Il est donc avantageux de ne faire de mesure que sur les diagrammes de diffraction.

Mais, d'après le mécanisme même de formation de ces taches, on ne peut directement atteindre que la projection sur un plan d'une normale à une droite de l'espace. On voit dans l'annexe 2 qu'il est possible d'obtenir l'orientation de cette droite en relevant l'aspect de la tache (000) au cours d'une variation azimutale de la direction du faisceau électronique par rapport à la surface de l'échantillon. C'est alors l'incertitude sur l'orientation du faisceau ionique qui limite la précision des mesures.

En pratique, on procède de la façon suivante :

On commence par repérer sur la micrographie électronique les différents dièdres qui y figurent. Pour cela, il est commode d'établir

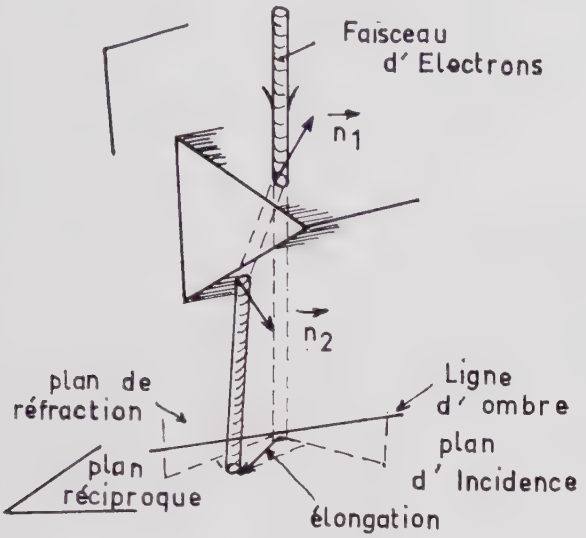


FIG. 45

Schéma de la diffraction avec réfraction dans un prisme cristallin.

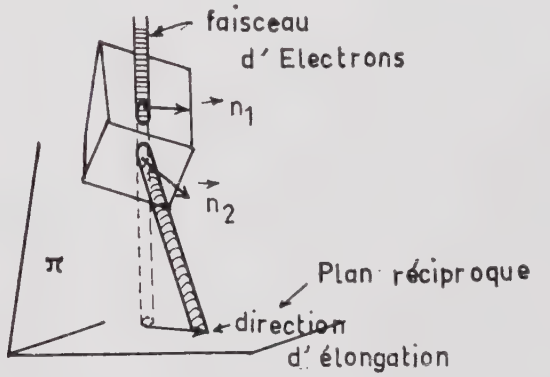


FIG. 46

Cas particulier où le prisme a un côté sensiblement parallèle aux électrons.

FIG. 47 × 6 500

Projection stéréographique de la plage de la fig. 43 *a*.

une image stéréoscopique de la plage que l'on désire examiner (fig. 47) ; elle permet d'observer beaucoup plus facilement les dièdres qui satisfont aux remarques ci-dessus. Puis on établit la correspondance entre ces dièdres et les élongations données par les deux projections : faisceau d'électron parallèle à [001], puis faisceau parallèle à [1$\bar{2}$0] (exemple donné). On reporte sur un même calque les élongations des deux projections suivant la disposition de la figure 48. Cette disposition simplifie la recherche des arêtes répondant à la remarque 3.

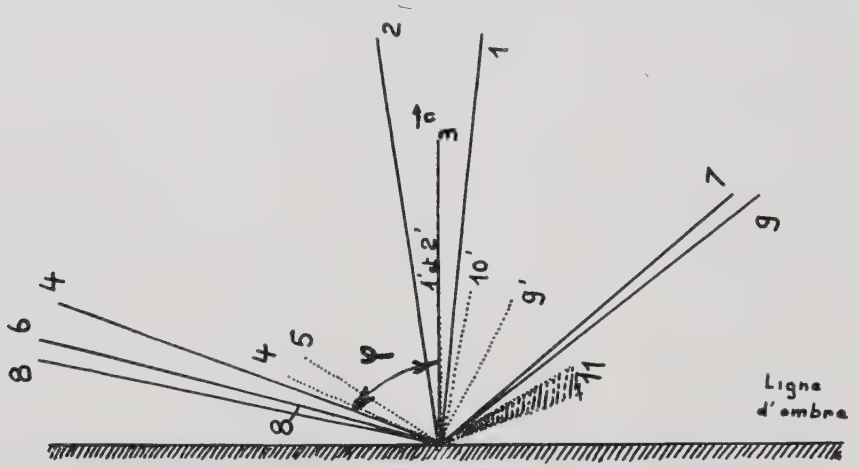


FIG. 48

Graphique donnant les différentes directions des diagrammes 43 *b* et 43 *c* disposé de façon à mettre en lumière les directions qui correspondent à la remarque 3.

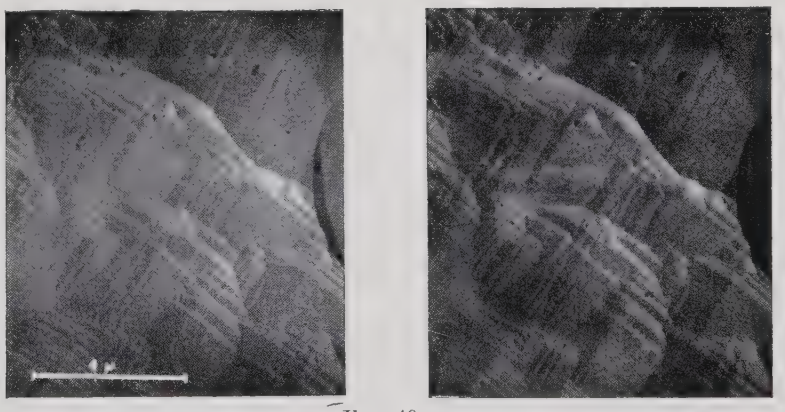


FIG. 49

Réplique directe carbone-platine plan (210) bombardé par des ions A+ sous 8 kV faisceau balayant. Incidence normale (stéréographie).

En tenant compte du relief de la surface, c'est-à-dire des possibilités de transmission ou d'absorption des électrons, il devient facile d'établir la correspondance entre la micrographie électronique et les deux projections, ce qui est indiqué par une correspondance entre les chiffres des figures 48 et 43 *a*. On fait, seules sont intéressantes les faces avec un contour rectiligne qui sont appelées 3, 4, 5, etc., dans notre exemple.

On applique alors la méthode développée dans l'annexe I dans le cas général, mais très souvent des considérations plus simples qui s'inspirent des remarques que nous avons faites et de l'aspect des micrographies permettent de lever cette dernière indétermination. Nous avons rassemblé dans le tableau II les résultats pour les différentes orientations étudiées, et nous donnons de plus deux autres

TABLEAU II

π (210)	Angle α trace $\vec{T}$	Plan Q révélés et angles entre $\vec{I}$ et Q			
Plans Q	α : 30°	(110)	($\bar{1}$11)	(111)	(001)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [1$\bar{2}$0]	78°	81°	81°	90°
Plans Q	α : 45°	(001)	(011)	(0$\bar{1}$1)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [1$\bar{2}$0]	90°	78°	78°	
Plans Q	α : 75°	(011)	(011)	(001)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [120]	82°	82°	90°	
Plans Q	α : 90°	($\bar{1}$10)	(111)	(1$\bar{1}$1)	(001)
Angles $\vec{I}$, Q ..		71° 34'	75° 2'	75° 2'	90°
Plans Q	α : 75°	(111)	(011)	(001)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [001]	84°	78°	78°	
Plans Q	α : 45°	(010)	(111)	($\bar{1}$11)	(101)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [001]	72°	84°	75°	85°
Plans Q	α : 30°	($\bar{1}$10)	($\bar{1}$11)	($\bar{1}$01)	(010)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [001]	78°	83°	72°	78°

π (001)	Angle α trace $\vec{T}$	Plan Q révélés et angles entre $\vec{I}$ et Q			
Plans Q	α : 30°	(010)	($\bar{1}$01)	($\bar{1}$11)	(111)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [100]	90°	75°	80°	80°
Plans Q	α : 45°	($\bar{1}$01)	(010)	($\bar{1}$11)	($\bar{1}\bar{1}$1)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [100]	90°	90°	90°	90°
Plans Q	α : 96°	(010)	($\bar{1}$10)	(110)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [100]	90°	80°	80°	
Plans Q	α : 90°	(110)	(010)	($\bar{1}$10)	(100)
Angles $\vec{I}$, Q ..		90°	90°	90°	90°
Plans Q	α : 75°	($\bar{1}$10)	(100)	(010)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [110]	90°	82°	82°	
Plans Q	α : 45°	($\bar{1}$10)	($\bar{1}$01)	(01$\bar{1}$)	($\bar{1}\bar{1}$1)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [110]	90°	80°	80°	80°
Plans Q	α : 30°	($\bar{1}$10)	($\bar{1}$01)	(0$\bar{1}$1)	X *
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [110]	90°	88°	88°	

* Indices élevés.

π (110)	Angle α trace $\vec{T}$	Plan Q révélés et angles entre $\vec{I}$ et Q			
Plans Q	α : 30°	$(\bar{1}\bar{1}1)$	$(\bar{1}10)$		
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [001]	83°	90°		
Plans Q	α : 45°	$(\bar{1}10)$	$(\bar{1}01)$	$(0\bar{1}1)$	$(\bar{1}11)$
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [001]	90°	80°	80°	80°
Plans Q	α : 75°	$(\bar{1}10)$	$(1\bar{1}1)$	$(\bar{1}11)$	(001)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [001]	90°	82°	82°	75°
Plans Q	α : 90°	$(\bar{1}10)$	(001)	$(\bar{1}11)$	$(1\bar{1}1)$
Angles $\vec{I}$, Q ..		90°	90°	90°	90°
Plans Q	α : 75°	(110)	$(1\bar{1}1)$	(111)	(001)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [110]	90°	82°	82°	90°
Plans Q	α : 45°	$(\bar{1}01)$	(101)		
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [$\bar{1}$10]	90°	90°		
Plans Q	α : 30°	$(\bar{1}01)$	(101)	(001)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [$\bar{1}$10]	79°	79°	90°	

π (111)	Angle α trace $\vec{T}$	Plan Q révélés et angles entre $\vec{I}$ et Q			
Plans Q	α : 30°	(101)	$(\bar{0}11)$	$(\bar{1}\bar{1}1)$	X
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [$\bar{3}$21]	85°	80°	85°	
Plans Q	α : 45°	$(0\bar{1}1)$	$(\bar{1}\bar{1}1)$	$(1\bar{1}1)$	(100)
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [$\bar{3}$21]	82°	90°	90°	82°
Plans Q	α : 75°	(011)	$(1\bar{1}1)$	$(\bar{1}\bar{1}1)$	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [$\bar{3}$21]	77°	78°	72°	
Plans Q	α : 90°	$(0\bar{1}1)$	$(1\bar{1}0)$	$(\bar{1}01)$	
Angles $\vec{I}$, Q ..		90°	90°	90°	
Plans Q	α : 75°	$(1\bar{1}1)$	(011)	(101)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [110]	87°	80°	82°	
Plans Q	α : 45°	(100)	(101)	$(1\bar{1}1)$	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [110]	86°	70°	76°	
Plans Q	α : 30°	(101)	$(\bar{1}\bar{1}1)$	(001)	
Angles $\vec{I}$, Q ..	$\vec{T}$: [110]	90°	72°	73°	

stéréoscopies (fig. 49 et 50) en tant qu'illustration de deux autres cas.

Les résultats obtenus peuvent s'expliquer par la règle suivante : un plan doit satisfaire aux conditions suivantes pour être révélé par attaque ionique :

1° Appartenir aux familles de plans les plus denses, à savoir les familles d'indices (111) (100) et (110). (Le cas des plans donnant lieu aux élongations principales étant laissé de côté puisqu'il s'agit en réalité de surfaces courbes).

2° Ces plans sont révélés préférentiellement lorsqu'ils sont parallèles à une direction de densité maximale de la surface, à savoir : (110) et (100).

Enfin, signalons un résultat qualitatif concernant la grandeur de la surface du plan révélé : elle sera d'autant plus importante que l'angle entre la direction $\vec{I}$ et la normale au plan sera plus faible, autrement dit pour une direction du faisceau d'ions sensiblement parallèle à ces plans.

Il nous est maintenant possible d'expliquer l'obtention des diagrammes fibreux d'oxyde UO_2 après attaque ionique. Nous pensons qu'il s'agit d'une attaque sélective. Les cristallites d'UO_2 présentant une orientation [110] parallèle à la direction du faisceau ionique vont être plus difficilement attaqués que les autres cristallites et vont donc former des protubérances sur la surface et donneront une *fausse diffraction* par réflexion, c'est-à-dire que les électrons les traverseront. Les autres cristallites donneront bien une diffraction, mais elle sera atténuée par l'absorption.

B. — PROPRIÉTÉS SCALAIRES

1° Introduction à la notion de pseudo-période

a) *Généralités*

Nous venons de voir l'importance des deux directions [110] et [100] et surtout de la première dans le processus du bombardement ionique. On constate encore le rôle privilégié

FIG. 50 × 8 000

Même échantillon. Les ions bombardent sous un angle d'attaque de 75° pendant six heures, trace parallèle à [001].

que jouent, dans le processus d'attaque, ces deux directions par une méthode introduite pour la première fois par Wehner [64] pour les faibles énergies ioniques et Yurasova [65] dans le domaine d'énergie qui nous intéresse. C'est la méthode des diagrammes de redéposition. Elle s'appuie sur le fait qu'une pulvérisation préférentielle de matière doit donner lieu à un diagramme de taches sur un collecteur plan disposé au voisinage de la cible bombardée et recevant la matière pulvérisée.

C'est bien ce que l'on observe expérimentalement, et l'interprétation de ce type de diagramme conduit à admettre une émission privilégiée suivant les directions [110] et [100]. Mais cette méthode est d'application difficile et surtout peu sensible lorsqu'il s'agit de mesurer les intensités des taches pour obtenir les rapports d'intensité d'émission des particules pulvérisées. Elle est tout à fait impuissante pour expliquer le mécanisme des pseudo-périodes que nous définissons ci-dessous.

b) *Nature des « têtards » ou « fers de lance »*

Lorsqu'on observe au microscope optique une surface d'argent attaquée par les ions, on constate qu'il existe à côté des segments de

droites parallèles aux directions [110] et [100] des figures de corrosion [49] qui ont été appelées « têtards » (d'après leur aspect très caractéristique) ou « fer de lance » sous incidence oblique [36]. La formation de ces figures est encore mal connue malgré le nombre relativement important de travaux sur cette question. B. B. Meckel et R. A. Swalin [66] observant ces figures après attaque sur du germanium, par comparaison avec le réactif chimique CP_4 qui révèle les dislocations-vis, ont pu montrer que dans certains cas il s'agissait d'une figure de corrosion au point d'émergence d'une telle dislocation. A. Masin et V. Havel [67] ont montré qu'il s'agissait également d'une figure de corrosion qui prenait naissance sur des dislocations « décorées » par des impuretés de carbone. Plus récemment Yurasova et Coll [68] ont confirmé ce point de vue en décorant des dislocations par du zinc.

Très généralement, ces figures doivent se développer sur une perturbation locale du réseau au voisinage de la surface. La figure 51 *a* montre un aspect d'une telle attaque après bombardement sous incidence normale. C'est le même phénomène que l'on constate lorsqu'on produit artificiellement un écrouissage sur la surface en traçant une rayure (fig. 51 *b*). L'écart entre les segments parallèles à l'intérieur de la rayure ou à l'extérieur n'est pas le même et dépend donc de l'état de surface. C'est ce problème que nous allons étudier.

2° Etude de la pseudo-période

a) *Définition de la pseudo-période*

Les arêtes [110] ou [100] que l'on observe après bombardement se présentent donc sous la forme de segments. Calculer le nombre de ces segments par unité de surface, c'est en fait connaître la longueur moyenne des segments ayant la même direction. C'est cette longueur moyenne que nous avons appelée « pseudo-période ». Pour justifier cette terminologie, nous donnons, figure 52, un des aspects de l'attaque en indiquant les indices des deux directions parallèles à la surface du

FIG. 51 *a* × 12 000

Réplique (carbone-platique) d'une surface (001) d'argent, attaque ionique sous incidence normale ions-argon 8 kV.

cristal. Pour que cette longueur ait une signification physique, il faut que la dispersion des valeurs des pseudo-périodes pour un même échantillon dans les mêmes conditions de bombardement soit très faible. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette question, mais nous pouvons dès maintenant affirmer que pareil et disposé suivant l'orientation qu'on désire lui donner par rapport au faisceau ionique. La durée de l'attaque a été fixée à trois heures. A un tel bombardement correspond une couche pulvérisée d'environ un micron d'épaisseur (ion A^+ sous 8 kV densité 0,1 à 1 μ A/mm^2).

FIG. 51 *b* × 10 000

Réplique (carbone-platine) même échantillon, même conditions de bombardement, attaque au voisinage d'une rayure.

l'écart quadratique pour un « petit échantillonnage » est faible et correspond à la précision avec laquelle on peut regarder la densité ionique comme constante sur une même plage.

b) *Préparation des échantillons et calculs de la pseudo-période*

En décrivant le processus opératoire, nous allons montrer comment calculer cette pseudo-période ω. Comme nous l'avons déjà indiqué à la fin du chapitre II, le cristal unique d'argent qui sert de cible a été préalablement poli électrolytiquement pour enlever toute couche d'écrouissage qui n'est pas caractéristique de l'état du solide et de sa structure. Il est soigneusement nettoyé afin d'éviter toutes traces de poussières, puis introduit dans l'appareil et disposé suivant l'orientation qu'on désire lui donner par rapport au faisceau ionique. La durée de l'attaque a été fixée à trois heures. A un tel bombardement correspond une couche pulvérisée d'environ un micron d'épaisseur (ion A^+ sous 8 kV densité 0,1 à 1 μ A/mm^2).

On effectue ensuite une réplique de l'échantillon (double réplique rhodoïd-carbone-platine) et l'on choisit une plage exempte de toutes perturbations notables manifestées par la présence de « têtards ou fer de lance »; la surface de la plage à examiner est de l'ordre de 1 000 microns^2. On relève ensuite sur un calque les différents traits ayant la même direction, puis on mesure leurs longueurs et l'on établit les courbes de fréquences cumulées.

c) *Paramètres qui agissent sur la pseudo-période*

1. Direction du faisceau ionique.

Les différentes orientations de l'argent et du faisceau ionique sont rassemblées sur la

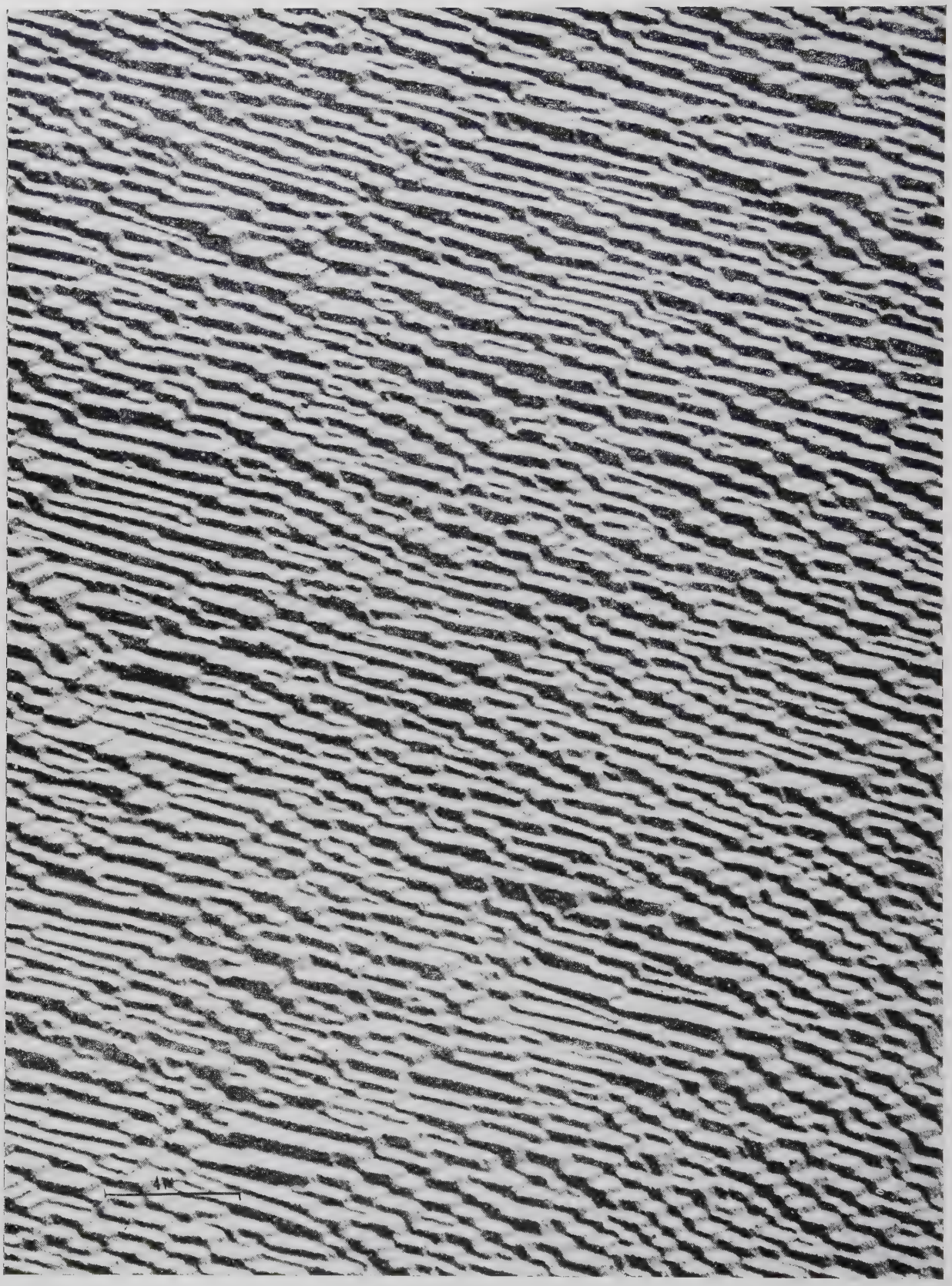


FIG. 52 × 23 000

Réplique d'argent carbone-platine plan (001) après attaque sous 75° trace parallèle à [001].

projection stéréographique de la figure 53. Nous avons obtenu pratiquement pour toutes ces orientations une loi de distribution logarithmo-normale pour les longueurs mesurées ou loi de Galton.

Les figures 54 *a*, 55 *a*, 56 *a*, représentent les droites de Henry dans un système de coordonnées galtoniennes. En abscisses sont portés les logarithmes des longueurs et en ordonnées les probabilités totales cumulées. Nous constatons que l'accord est généralement très bon. Les figures 54 *b*, 55 *b* et 56 *b* donnent l'aspect de la surface pour une orientation (111), (100) et (110).

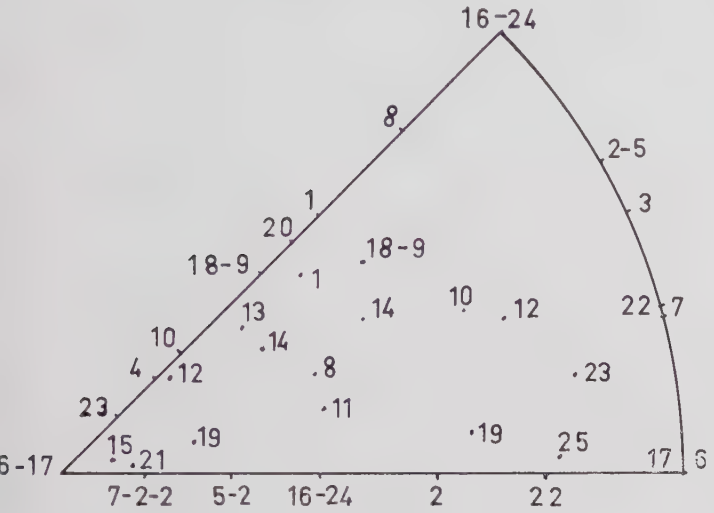


FIG. 53
Projection stéréographique des différentes orientations étudiées.

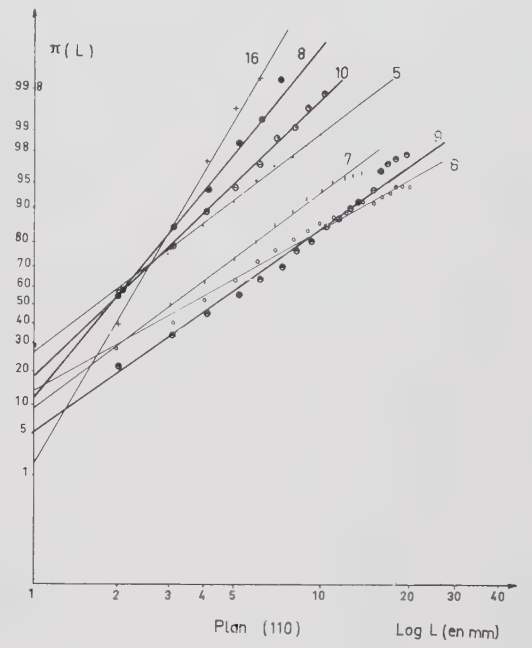


FIG. 55 *a*
Même considérations que celles de 54 *a*.

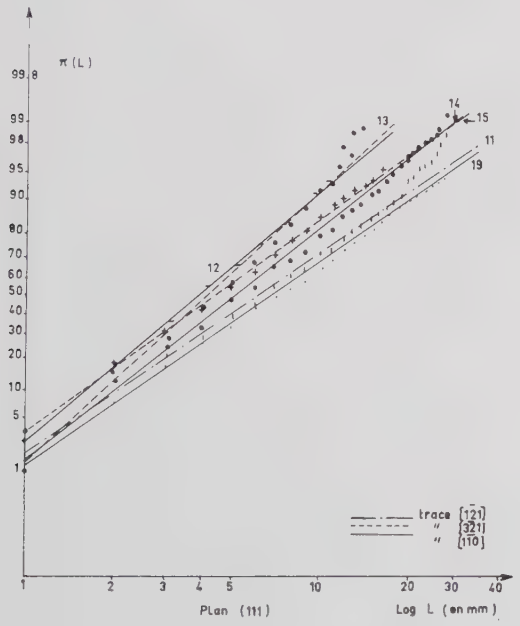


FIG. 54 *a*
Droites de Henry dans un système de coordonnées galtoniennes, en abscisses figurent les logarithmes des longueurs mesurées, les chiffres que portent les courbes correspondent aux chiffres de la projection stéréographique de la fig. 53.

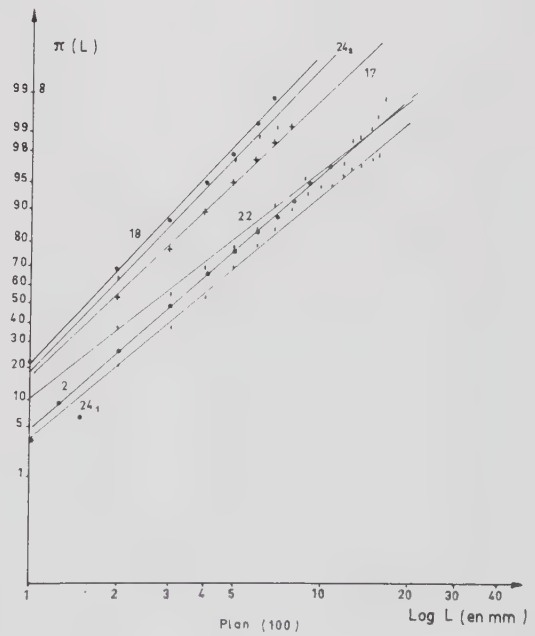


FIG. 56 *a*
Même considérations que celles de 54 *a*.

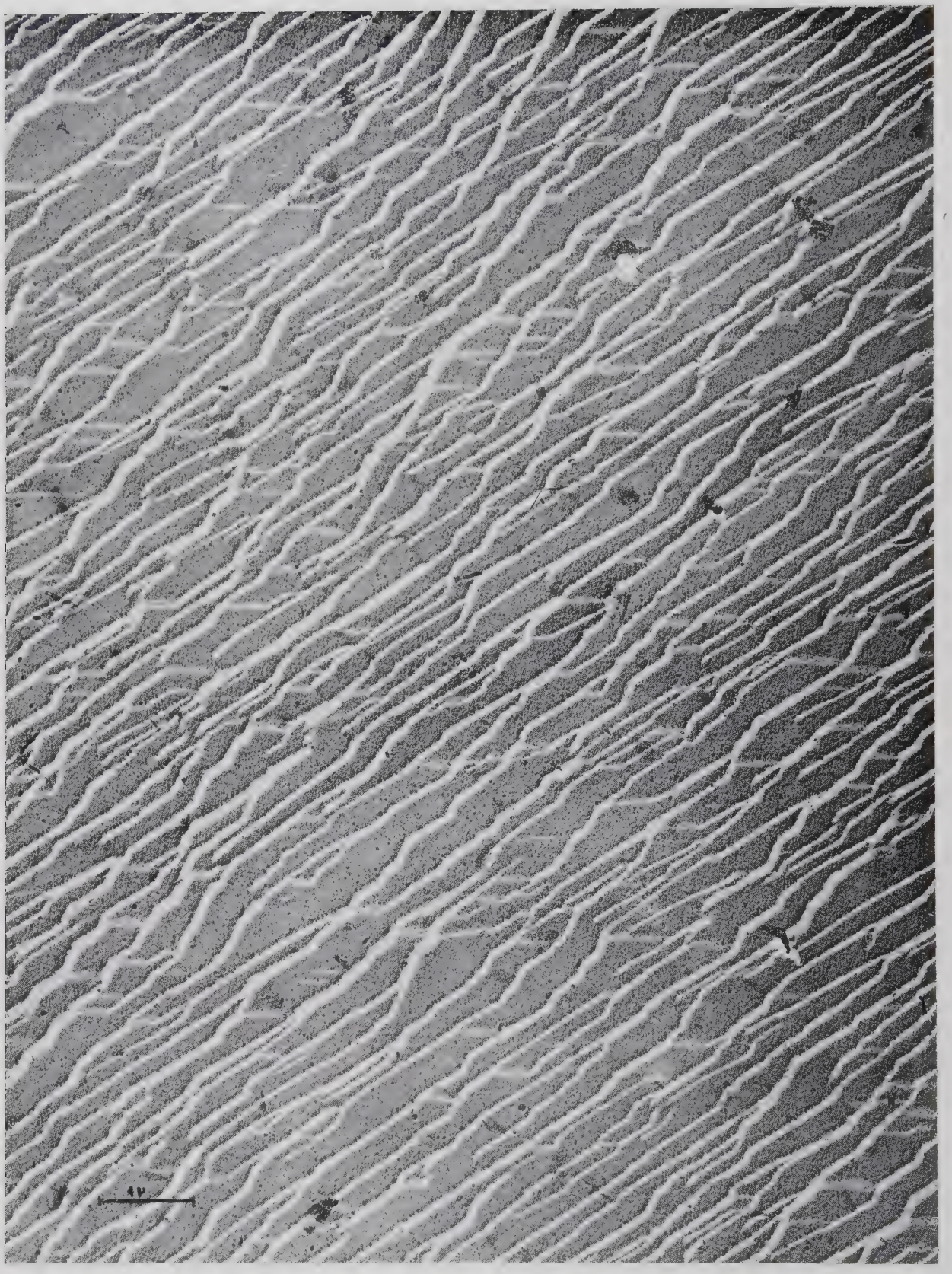


FIG. 54 *b* × 16 000

Réplique de la surface (111) d'argent après attaque sous 75° trace du faisceau parallèle à [101].
(Orientation n° 14.)

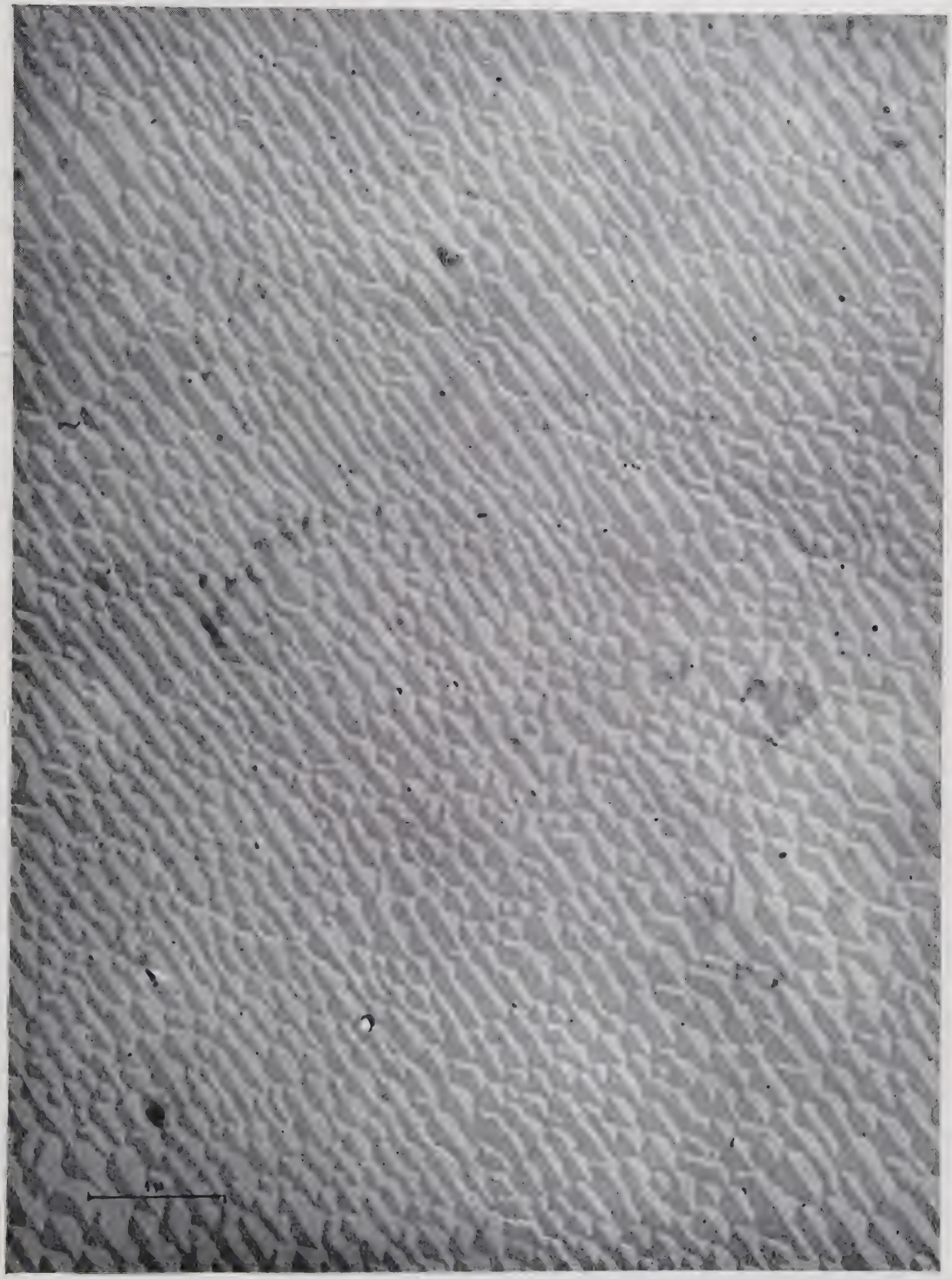


FIG. 55 *b* × 23 000

Réplique du plan (001) après attaque sous incidence normale. (Orientation n° 17.)

FIG. 56 *b* × 23 000

Réplique du plan (110) après attaque sous 45° trace parallèle à [100]. (Orientation n° 19.)

Bien que la densité ionique ne soit pas constante sur toute la surface, on peut cependant négliger sa variation dans une plage de 1 000 μ^2; par suite en opérant sur un même échantillon, il sera possible de repérer une telle plage au 1/100 mm près, et deux expériences faites sur un même échantillon deviennent comparables. Nous avons ainsi pu conclure à une influence de l'orientation du faisceau ionique sur la pseudo-période pour un même plan superficiel au moyen du test des moyennes (qui est un cas particulier du test de Student et Fisher). Une variation de cette grandeur avec la densité ionique, comme nous allons maintenant le voir, ne nous a pas permis cette comparaison lorsque ce plan varie.

2. Densité ionique.

On a pu constater que les pseudo-périodes dépendent beaucoup de la densité ionique. Considérons en effet la figure 57, où ne figurent que les droites de Henry qui correspondent aux plus grandes pseudo-périodes. On constate, comme pour le cas 2 (figure 58),

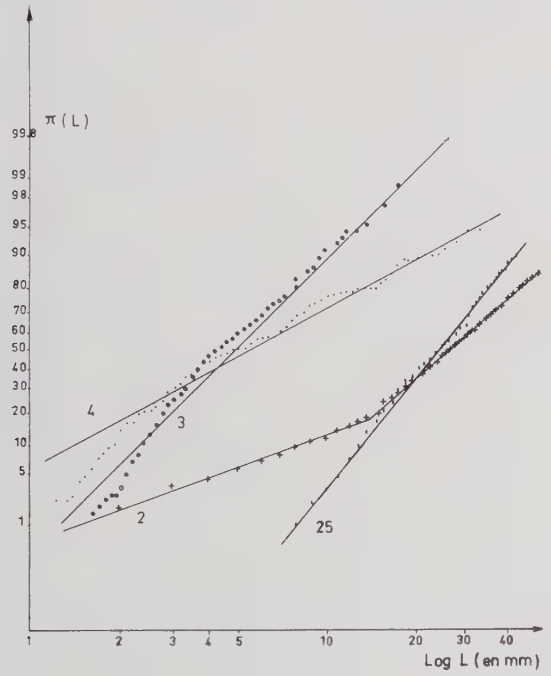


Fig. 57

Droites de Henry dans le cas des grandes pseudo-périodes anomalie de distribution figurée par la courbe n° 2.

qu'il existe nettement deux distributions. Or, si l'on opère à de faibles densités, toutes les autres conditions étant les mêmes, on obtient une attaque très différente (figure 59) avec une pseudo-période de 500 Å. On aura donc toujours avantage à bombarder sous faible densité ionique. Dans ce cas, en effet, le gradient de densité dans une section droite du faisceau reste faible et la variation de la pseudo-période d'une expérience à l'autre avec la densité ionique deviendra négligeable.

Il sera alors possible de comparer n'importe quels résultats; le seul inconvénient réside dans les risques de contamination, et nous retrouvons la nécessité du meilleur vide possible et du vide le « plus propre », ce qui est maintenant réalisable par l'emploi de pompes à titane. On aurait pu, il est vrai, bombarder sous forte densité pendant un temps assez court, car la loi de réciprocité pour les ions est approximativement vérifiée. Mais l'inconvénient d'une densité non homogène réapparaît et le gain de temps ne justifie pas un tel inconvénient.

3. Signification de la distribution trouvée

Nous avons déjà montré que les imperfections du canon introduisaient des erreurs sur la détermination de la nature des ions et sur leur énergie, mais ces erreurs restaient cependant suffisamment faibles pour qu'on puisse en première approximation les négliger. Une autre cause d'erreur dans la détermination de la valeur de la pseudo-période est la limite de résolution de la méthode de double réplique qui est de l'ordre de 50 Å à 100 Å. Ce qui veut dire que nous sommes incapables d'apprécier un décrochement inférieur à cette valeur. Enfin, la cible est elle-même imparfaite et présente toujours des dislocations, amas de lacunes, impuretés, etc. On comprend donc que l'imprécision des données expérimentales vienne s'ajouter à la dispersion produite par le caractère aléatoire du phénomène lui-même.

Toutefois, les différentes causes d'erreurs sont petites et, par suite, la dispersion qui en découle suit une loi normale; on devrait donc s'attendre à obtenir sur la dispersion des longueurs mesurées une telle loi. Le fait qu'il n'en soit rien nous apprend qu'il existe au moins une cause qui agit sur la longueur mesurée, proportionnellement à celle-ci.

On ne comprend simplement ce résultat qu'en supposant que chaque longueur mesurée est la somme d'un certain nombre de longueurs élémentaires, nombre qui varie au

FIG. 58

× 23 000

Orientation n° 2 réplique plan (001) attaque sous 30° faisceau parallèle à (001).

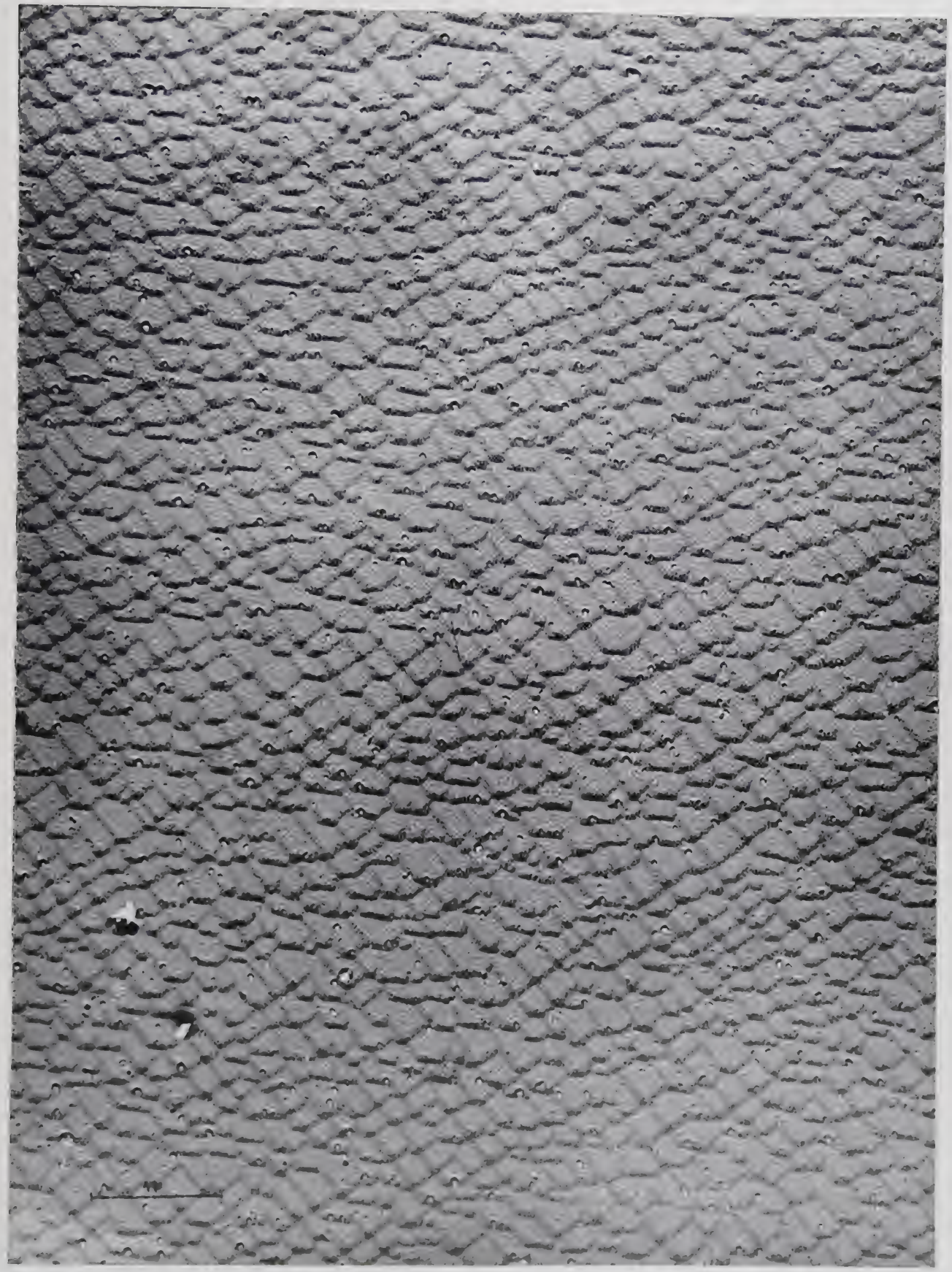


Fig. 59

Même plage que celle de la fig. 58, même direction d'attaque, mais sous faible densité.

hasard d'une longueur à l'autre. Dans ces conditions, les dispersions sur les différentes longueurs seront proportionnelles à la racine carrée du nombre de longueurs élémentaires qui les composent. Nous avons donc bien un effet qui varie dans le même sens que la longueur bien qu'il n'y ait pas proportionnalité. Mais la loi de distribution est le produit de deux lois de distributions dont l'une est gaussienne (on ne connaît évidemment rien sur la dispersion de la longueur élémentaire) et c'est ce produit qui suit une loi logarithmo-normale.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les pseudo-périodes avec les écarts quadratiques correspondants, le nombre de mesures pour les différentes orientations étudiées. Figurent également les exceptions à la loi de Galton; elles suivent toutes la loi normale (fig. 60 et 61), mais sont cependant dans ce cas très voisines d'une loi logarithmo-normale car les pseudo-périodes correspondantes sont petites et la dispersion est très grande.

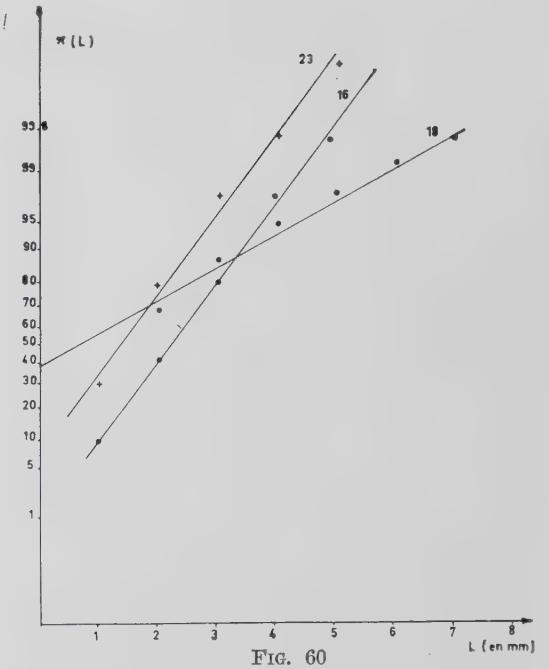


FIG. 60
Droites de Henry dans le cas des distributions gaussiennes.

TABLEAU III

Variation de la pseudo-période avec l'angle d'incidence des ions et l'orientation superficielle du cristal

ANGLE	π (110) $\vec{T}$: [1$\bar{1}$0]			π (110) $\vec{T}$: [001]		
α	Pseudo-période ω	Ecart quadratique σ	Nombre de mesures	Pseudo-période ω	Ecart quadratique σ	Nombre de mesures
30°	3,90	2,28	950	2,19	1,52	1 000
45°	5,47	3,75	677	5,64	3,20	520
75°	2,20	1,75	800	2	1,40	1 000
90°	2,16	1,10	1 000	2,16	1,10	1 000
	π (001) $\vec{T}$: [110]			π (001) $\vec{T}$: [100]		
30°	3,90	1,92	1 000	1,59 et 31,40	1,10 10,2	1 000 500
45°	1,80	1,22	1 000	1,92	1,09	630
75°	1,59	0,85	1 000	3,32	2,50	1 000
90°	1,18	0,30	1 000	1,18	0,30	1 000
	π (111) $\vec{T}$: [$\bar{1}$10]			π (111) $\vec{T}$: [321]		
30°	4,79	2,17	542	6,04	3,50	742
45°	8,90	5,70	520	5,71	2,63	350
75°	8,58	4,70	1 000	5,10	2,53	410
90°	2,63	1,46	575	2,63	1,46	576

Fig. 61

CONCLUSION

Nous venons de voir que l'attaque sélective se présente sous la forme d'une juxtaposition ou d'une interaction de domaines élémentaires dans lesquels sont révélés des directions [110] ou [100] et des plans (110), (111) et (100); mais toute cette étude a été faite sur un seul métal non oxydable. Son intérêt serait limité si on ne pouvait pas l'étendre à d'autres métaux ou alliages.

Or, nous avons pu vérifier que les figures qui caractérisent l'attaque sélective se retrouvent après bombardement sur la surface d'un grand nombre de métaux et alliages.

Nous montrons sur la figure 62 l'attaque d'un échantillon d'aluminium au voisinage d'un joint de grain; la figure 63 concerne le cas du zirconium.

Ces résultats ont été obtenus sur d'autres métaux cubiques faces centrées comme le cuivre, mais ils sont encore vrais dans le cas de réseaux cristallins d'une autre structure comme le fer (cubique centré) ou du gallium orthorhombique. Seules les conditions de l'attaque ont varié; il faut ainsi utiliser des densités ioniques plus élevées dans le cas des métaux oxydables comme l'aluminium et le fer. Il est probable que la couche d'oxyde intervient alors d'une façon prépondérante; il semble que l'on puisse donner la même raison dans le cas du germanium.

Pour conclure ce chapitre, nous dirons donc que l'étude de l'attaque sélective d'un métal oxydable devra s'effectuer dans un vide initial meilleur que 10^{-6} mm Hg.

FIG. 62

Réplique carbone-platine d'une surface d'aluminium après attaque, flux conique 2 μ A/mm²/ s au voisinage d'un joint de grain. × 5 000

FIG. 63

Zirconium bombardé par des particules α × 17 000,réplique carbone-platine (zone de bulles). (Orientations des différents grains.)

CHAPITRE V

Etude du processus physique de l'attaque Comparaison avec l'expérience

1° POINTES THERMIQUES ET QUANTITÉ DE MOUVEMENT

Les schémas théoriques qui permettent de rendre compte du phénomène de pulvérisation dans le cas des métaux peuvent se résumer sous la forme d'une alternative, avec également la possibilité que les deux termes de l'alternative coexistent au cours du processus physique. Il s'agit, d'une part, de la théorie de la « *pointe thermique* » développée par Townes [68] et qui s'appuyait sur les expériences de R. Seeliger et R. Sommermeyer [69] et, d'autre part, de la théorie de la *transmission de l'énergie par impulsion,* introduite dans ce domaine par Keywell [70].

La première théorie suppose que l'énergie transmise au réseau par une particule incidente réapparaîtra sous forme d'ondes thermiques localisées dans une petite sphère dont la zone centrale correspond à la zone d'impact de l'ion incident. En première approximation on peut dire que la température atteinte à l'intérieur de cette sphère est suffisamment élevée pour entraîner la fusion. On aurait donc d'après ce résultat une succession de fusions pendant un temps très court dont on évaluera plus loin l'ordre de grandeur, mais qui est de l'ordre de 10^{-11} s. Or, les expériences de Seeliger faites sur l'argent polycristallin et le gallium liquide, ne pouvaient donner qu'une émission isotrope de particules à la suite du décapage et sont tout à fait insuffisantes pour justifier une telle théorie.

Au contraire, les nombreux résultats dont nous avons fait état s'opposent à un tel processus. Du point de vue de l'attaque sélective, par exemple, un tel schéma devrait conduire à un aspect d'attaque thermique dont les caractéristiques ne sont absolument pas celles que nous avons trouvées [71].

Au contraire, la théorie de la transmission de l'énergie dans un choc entre deux particules permet d'expliquer les faits expérimentaux que l'on peut tenir pour exacts. Nous en donnerons donc un développement plus en rapport avec l'attaque sélective et qui s'appuie sur la théorie des chocs élastiques. Nous aurons pour but dans cet exposé de justifier les approximations que l'on peut faire en tenant compte de l'expérience et de montrer quels sont les paramètres qu'elle permet de calculer.

2° BASE PHYSIQUE DU CALCUL

Deux points de vue se présentent : le premier, statistique, consiste à se représenter le mouvement de toutes les particules en essayant de calculer les valeurs moyennes et les

distributions. L'autre, analytique, qui suit le trajet d'un ion ou d'un atome déplacé au cours de son mouvement. En fait, cette classification est assez arbitraire, car les deux méthodes se complètent comme nous le verrons.

En règle générale, on suppose que l'ion incident perd sa charge dès qu'il arrive au voisinage de la surface du solide. La force qui agit alors entre le neutre incident et un atome du réseau, ou entre deux atomes du réseau, est une force centrale et isotrope (le choc entre deux particules ne tient pas compte des particules voisines et les atomes sont considérés comme impénétrables à l'intérieur d'un certain rayon).

Cette approximation, étudiée par Silbsbee [72], provient de l'allure de la courbe de Morse donnant la valeur du potentiel au voisinage d'un atome. On doit en effet tenir compte d'un terme de répulsion qui varie très vite avec la distance et d'un terme attractif coulombien. Dans ces conditions, si une particule d'énergie E s'approche au maximum d'une distance R du centre d'une autre particule, R représentera le rayon de la sphère dure qui remplace en général la particule et l'on trouve que $E = 2\,V(R)$, avec une bonne approximation. En supposant que le choc est élastique, V (R) représente le potentiel de l'atome à la distance R; c'est en général une forme exponentielle qui représente en fait le terme de répulsion. Il serait cependant plus exact de ne pas faire cette approximation et de considérer un potentiel coulombien avec écran de la forme $1/r^n \exp(-r/a)$. Cependant, dans ce cas la section efficace n'est plus isotrope et les calculs se compliquent terriblement. Nous verrons cependant comment il est possible de l'introduire. Ces approximations permettent théoriquement de résoudre le problème de la pulvérisation dans le cas de l'attaque sélective.

3° ETUDE STATISTIQUE DU PHÉNOMÈNE DE PULVÉRISATION CATHODIQUE

Nous partons de l'équation de Boltzmann. Or, cette équation (ou le système d'équations) suppose que les collisions entre deux particules sont suffisamment rares pour qu'on puisse considérer la trajectoire d'une particule comme composée de segments où agissent seulement les forces extérieures reliées par des portions de trajectoires très courtes pendant lesquelles il y a collision. Il faut, de plus, que les forces d'interaction entre particules décroissent vite avec la distance (Y. Rocard [73]). Ces trois conditions sont réunies comme nous venons de le voir dans le cas de l'approximation des sphères dures.

Le problème se traite en supposant que l'on a un système de deux équations, l'une représentant la distribution des ions à l'intérieur du solide, l'autre la distribution des atomes déplacés.

En régime stationnaire, ces équations expriment de deux façons différentes la valeur du flux d'une même variété de particules se déplaçant dans une direction donnée. Elles ont la forme suivante :

$$\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}\, f = -v \cdot \eta \cdot f + J(f) + S$$

$f\,(x, y, z, p, E)$ est la fonction de distribution des particules considérées qui dépend des coordonnées d'espace, de la quantité de mouvement et de l'énergie; v est la vitesse d'une particule; η l'inverse du libre parcours moyen; $S\,(z, y, z, p, E)$ est la fonction qui représente la source de particules et $J(f)$ est une fonction qui représente l'interaction entre les particules. Ce système d'équations a été résolu par R. E. Marshak [74] dans le cas du ralentissement des neutrons dans la matière. Harrison [75, 76] en a donné une solution dans le cas de la pulvérisation sous incidence normale des ions.

Dans ces conditions, les fonctions de distribution ne dépendent plus que de trois variables : la cote z, la distance à l'axe des z confondu avec le faisceau incident et l'énergie des particules. Du fait d'une symétrie cylindrique, on peut développer la solution en série de polynome de Legendre et après des calculs assez laborieux, on obtient une valeur du coefficient de pulvérisation : R (u) donné par:

$$R(u) = \sum_{1,\,2,\,3} S_n\,(e^{r_n u} - 1) \quad \text{avec} \quad u = L\,E_d/E_o$$

E_d représente l'énergie minimale nécessaire à un ion pour déplacer un atome; elle est encore appelée énergie du seuil de pulvérisation. E_o est l'énergie initiale des ions, S_n et r_n sont des constantes qui dépendent de deux paramètres. Par suite, en tenant compte de l'indétermination sur E_n, cette formule donne le coefficient de pulvérisation en fonction de trois paramètres.

Il est intéressant de noter que pour certaines valeurs des paramètres, il est possible

de retrouver la variation expérimentale du coefficient de pulvérisation avec l'énergie en Log E/E.

Or, ce résultat a été obtenu également théoriquement par D. T. Goldman et A. Simon [77], mais en utilisant une section efficace de Rutherford pour le choc, c'est-à-dire un potentiel d'interaction coulombien. Il n'y a plus alors diffusion isotrope des particules. En considérant ce résultat, il est permis de supposer que le coefficient de pulvérisation est peu sensible au potentiel d'interaction et, par suite, qu'une recherche sur la nature de ce potentiel devra tenir compte de la trajectoire d'une particule, c'est-à-dire qu'il faut envisager le problème sous son aspect analytique.

4° ETUDE ANALYTIQUE DU PHENOMENE DE PULVÉRISATION CATHODIQUE

a) Formation des chaînes de focalisation ou « focusons »

Cette méthode a introduit une notion très importante dans le bombardement de structure ordonnées; il s'agit de la focalisation des chocs suivant les directions de densité maximale. Elle est due à Silsbee [72] et à Leibfried [78] et fait intervenir un potentiel de sphère dure avec choc élastique.

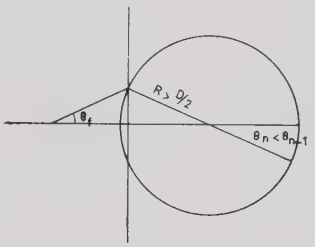


FIG. 64
Schéma du choc focalisé.

Reproduisons la figure donnée par Leibfried (fig. 64), où on suppose la chaîne formée, les chocs se produisant alors entre atomes de même nature, entre deux sphères de rayon R/2; θ_{n-1} étant l'angle entre la direction de densité maximale et la direction de propagation de l'atome incident, et θ_n l'angle entre cette même direction et la direction prise par l'atome déplacé après le choc, on dit qu'il y a focalisation lorsque $\theta_n / \theta_{n-1} < 1$. Or, des considérations très simples de mécanique classique nous donnent les deux équations :

$$\left.\begin{aligned} &\sin \theta_n \\ &\quad = \sin \theta_{n-1} \left[\alpha \cos \theta_{n-1} - (1 - \alpha^2 \sin^2 \theta_{n-1})^{\frac{1}{2}}\right] \\ &E_n = E_{n-1} (1 - \alpha^2 \sin^2 \theta_{n-1}) \end{aligned}\right\}$$

avec $\alpha = d/R$ ou d est la distance entre les atomes à l'équilibre; E_n l'énergie transmise; E_{n-1} l'énergie de l'atome incident.

Si l'on cherche, d'autre part, l'angle limite qui conduit à la focalisation pour une chaîne donnée d'atomes, on trouve facilement que cet angle θ_f est donné par $\cos \theta_f = \alpha/2$.

Nous voyons donc l'importance du paramètre α, mais pour des raisons de commodité nous appellerons « paramètre de focalisation » la valeur $\Lambda = \alpha - 1$ (notation de Gibson et Coll [79]) avec $2 \cos \theta_f = \Lambda + 1$; $4 \sin^2 \theta_1/2 = \Lambda$.

Or, ce paramètre Λ varie avec l'énergie de la particule en mouvement puisque R varie avec cette énergie. Lorsque θ_n varie peu (θ_n petit), Λ varie peu car ce paramètre est une fonction logarithmique de l'énergie par l'intermédiaire de R.

Il faut donc envisager deux parties dans une chaîne de focalisation : d'une part, le début de la chaîne qui correspond à des particules de grandes énergies; le potentiel d'interaction peut alors ne pas correspondre au potentiel de sphère dure; d'autre part, une deuxième partie correspondant aux chocs très focalisés, donc aux faibles énergies où l'approximation des sphères dures pour le potentiel est très bonne. L'importance relative de ces deux parties dépend de la direction initiale de la particule; si l'on suppose par exemple un potentiel coulombien [1] pour les chocs subis par l'ion incident au début de sa trajectoire, les chocs avec faible déviation sont nettement avantagés. Si la particule incidente (qui est alors supposée ionisée) est dirigée suivant une direction [110], on obtiendra en fait une fausse focalisation qui augmentera apparemment beaucoup la longueur de la focalisation.

E. M. Baroody [80] a étudié la notion de focalisation dans le cas d'un potentiel de la forme $V = B r^{-n} \exp(-r/a)$. Nous retiendrons seulement sa méthode de calcul qui lui permet de

[1] Ou un potentiel de Bohr avec constante d'écran modérée (comme l'ont montré Everhacht et Coll : *Phys. Rev.*, vol. 99, n° 4 (1955).

tenir compte de la partie correspondant à une puissance négative de la distance, en introduisant un paramètre qui dépend de l'énergie et qui est défini par $\gamma = -(d\ L\ V/d\ L\ r)$ $(r = R)$, c'est-à-dire un coefficient qui est très grand pour un potentiel de sphère dure et qui est voisin de l'unité dans les autres cas. Il donne en fonction de ce paramètre la section efficace différentielle de choc.

Un traitement mathématique de la formation des chaînes de focalisation doit faire intervenir ce schéma. En effet, si l'on suppose que l'énergie transmise aux atomes par l'ion incident est l'énergie moyenne calculée par Seitz [81], c'est-à-dire environ 300 à 500 eV, il devient dès le second choc difficile de supposer un potentiel de Bohr; il est alors très vraisemblable que le potentiel a la forme indiquée par Baroody. Nous reviendrons plus loin sur la formation des chaînes de focalisation, les données expérimentales nous permettant de préciser un certain nombre de mécanismes élémentaires. Nous ne traiterons donc pour le moment que la deuxième partie des chaînes de focalisation ou focusons.

b) Etude mathématique des focusons

1. *Energie transmise par les focusons*

Dans ce cas, on peut négliger la variation de Λ avec l'énergie. Les angles θ_n sont faibles, le sinus de l'angle peut être remplacé par l'angle et les deux équations deviennent :

$$\theta_n = \theta_{n-1}\ \Lambda\left[1 + \frac{(\Lambda + 1)}{2}\ \theta^2_n\right]$$

$$\frac{E_n}{E_{n-1}} = 1 - (\Lambda + 1)^2\ \theta^2_{n-1}$$

Nous nous placerons dans le cas du système cubique face centrée suivant une direction [110]. On pose $\Lambda = 1 - \eta$, η très petit que l'on assimile à un infiniment petit; alors l'angle θ_f est un infiniment petit qui est relié à η par $1 - 4 \sin^2 \theta_f/2 = \Lambda$ ou

$$\boxed{\theta^2_f \approx \eta}$$

Le système d'équations devient, en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur à 1

$$\left\{\begin{array}{l} \theta_n = \theta_{n-1}\ (1 + \theta^2_{n-1} - \eta) \\ \dfrac{E_n}{E_{n-1}} = 1 - 4\ \theta^2_{n-1} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{termes} \\ \text{généraux} \\ \text{de séries} \\ \text{faiblement} \\ \text{convergentes} \end{array}$$

Lorsque nous nous plaçons dans les conditions où la chaîne est déjà formée, c'est-à-dire en prenant pour l'énergie initiale de l'atome déplacé en réalité celle qui est transmise au dixième atome de la rangée, par exemple, on trouve (annexe 2) que l'énergie transmise par le focuson supposé de longueur infinie est égale aux 29/30 de l'énergie initiale. On peut alors négliger cette perte devant la perte par transmission aux rangées parallèles voisines et le calcul de cette perte nous donnera la longueur réelle du focuson dans le cas où l'on connaît la valeur moyenne de l'énergie transportée par celui-ci.

Nous avons vu que $E_0 = 2\ V(R)$; avec : $R = D/2$ et comme $V(R) = A\ e^{R/a}$; $A\ e^{D/a} = E_0$.

Les données sur A et a sont connues avec une très grande incertitude; E_0 est lui-même très mal connu. Cependant, une analyse du seuil de pulvérisation par Harrison [82] permet une détermination expérimentale de cette valeur; il trouve que dans le cas de l'argent E_0 est compris entre 60 et 75 eV. Si l'on fait intervenir le paramètre η, c'est-à-dire si l'on s'écarte de cette énergie, on peut avoir une énergie trois fois plus grande, sans pour cela qu'il y ait altération du mécanisme de focalisation; ceci montre bien que cette donnée reste assez imprécise. Par contre, si l'on suppose que le paramètre Λ est plus grand que 1, alors la transmission de l'énergie est très difficile parce qu'elle s'effectue par compression d'après le mécanisme appelé par Paneth [83] « Crowdion » et qui se transmet à de petites distances. La limite inférieure est donc assez précise.

c) Longueur des focusons

Trois phénomènes peuvent limiter la longueur du focuson.

1° Les interactions entre focusons et réseau cristallin (c'est-à-dire les pertes d'énergie au cours de la propagation du choc avec les rangées parallèles).

2° Les ruptures de chaînes (c'est-à-dire l'interception d'un focuson par un défaut du réseau).

3° L'interaction entre deux focusons.

Examinons ces trois cas.

1° *Interaction entre focusons et réseau*

Nous reprenons l'idée de Silsbee en supposant que pendant le mouvement de l'atome,

on ne peut pas complètement négliger les atomes voisins. Mais comme les potentiels sont ceux de sphères dures, donc variant très vite avec la distance, il suffit de considérer les voisins immédiats au cours du mouvement et, par suite, les quatre atomes comme le montre la figure 65. La variation relative de l'énergie entre deux chocs se calcule facilement et l'on obtient :

$$\varepsilon = \frac{e^{-\frac{7\,D}{8\,a}} - e^{-\frac{D}{a}}}{e^{-\frac{D}{2\,a}}} = \frac{E_0}{\Delta E_0}$$

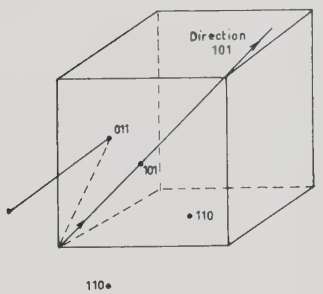


FIG. 65

Schéma donnant les voisins immédiats lors d'un déplacement d'un atome le long d'une rangée [110].

On a par suite pour la longueur du focuson $n = I/\varepsilon$ qui correspond à environ 50 distances atomiques pour $\varepsilon = 0{,}02$. Il n'est pas étonnant de trouver également une variation importante de la longueur lorsque η varie, puisque cette variation revient à changer l'énergie initiale; cependant, cette longueur dépend surtout de a.

2° *Rupture de chaine*

Si un focuson rencontre une faute d'empilement, la rangée débouchera dans le vide et le dernier atome sera déplacé en position intersticielle. Ce phénomène laisse prévoir une influence de la densité des fautes d'empilements ou d'autres dislocations sur la longueur des focusons. En tenant compte des densités données par Friedel [85], cette valeur peut varier de 10^6 à 10^{12} par cm² (les densités s'exprimant par unité d'aire prise normalement aux lignes) et correspond pour le réseau de l'argent à un espacement de 10^2 à 10^5 mailles en supposant une distribution homogène. Ces valeurs prouvent que, dans le cas des échantillons déformés, il est impossible de négliger la présence des défauts et leur nature.

3° *Interaction de deux focusons*

Pour qu'il y ait interaction, il faut que l'énergie se propage sensiblement au même moment, de l'ordre du temps de relaxation des ondes thermiques qui est de l'ordre de 10^{-13} s. Il faut également que les deux focusons soient parallèles * et qu'ils soient distants d'une valeur inférieure à D, distance d'interaction. Il n'y a aucune donnée expérimentale ni théorique qui puisse nous fournir la valeur de D; nous lui attribuerons cependant une valeur de l'ordre de six mailles atomiques qui correspond à la distance entre deux chocs successifs de l'ion incident (section efficace voisine de celle de Rutherford) ce qui revient à dire que nous supposons comme très peu probable qu'un atome primaire puisse donner deux focusons parallèles. La vitesse d'un ion accéléré sous 10^4 V est de l'ordre de 10^7 cm/s; donc pour parcourir 20 Å il met un temps de l'ordre de 10^{-14} s. De la même façon des atomes d'argent se déplaçant à la vitesse de 10^6 cm/s produiront un focuson en moins de 10^{-11} s.

D'après ces résultats, on voit que dans l'espace compris entre ces deux focusons, il peut y avoir interférence des phonons transversaux au voisinage de la fréquence limite et une augmentation de l'énergie aux ventres du système d'onde, qui sont les atomes de la rangée parallèle à la direction de l'ion incident. Les phonons transversaux produits par les chocs successifs dans les focusons parallèles sont toujours en phase et vont produire un effet de résonance au voisinage de la fréquence limite qui est également la fréquence des ondes de compression dans le cas des « Crowdions ». On aura alors un système analogue à un accélérateur linéaire.

L'énergie du dernier atome d'une rangée qui débouche à la surface peut atteindre la chaleur de sublimation de (2, 84 eV). Cette hypothèse expliquerait le pic de 0,14 eV trouvé par Thompson [85] par une méthode de mesure de temps de vol.

d) Probabilité de production d'un focuson

Nous avons vu qu'il n'était pas possible d'envisager une émission isotrope à partir du faisceau ionique, car la direction d'incidence des ions intervient pour modifier la distri-

* Ce qui est réalisé si le potentiel d'interaction entre les coins et les atomes est celui de Bohr pour les deux ou trois premiers chocs comme on le suppose ici.

bution des atomes primaires. Or, toutes les théories analytiques supposent un potentiel de sphère dure et les probabilités calculées ne tiennent pas compte de cette anisotropie. Même dans le cas où la direction des ions incidents fait un angle supérieur à 10° environ avec une direction [110], on ne peut négliger l'influence de cette direction. Les atomes primaires vont être émis dans une direction sensiblement perpendiculaire à celle des ions (section efficace voisine de celle de Rutherford) en négligeant les chocs les plus profonds et qui interviennent peu dans le phénomène de l'attaque ionique. La probabilité mesurée dépendra alors indirectement de la direction initiale des ions incidents. Ceci explique l'importance du trièdre principal.

Considérons les directions [110] qui se trouvent dans un plan normal à la direction des ions. On peut dans ce cas considérer que l'émission des atomes primaires est isotrope dans le plan. La probabilité de choc d'un atome primaire avec un atome secondaire suivant une direction intérieure à θ_t est égale à $n/4\,(\theta_t)$; n = nombre de direction [110] dans ce plan. Or, d'après la figure 64, θ_t devra être petit, de l'ordre de 20°, ce qui donne pour un plan (111) une probabilité de 1/8.

L'atome secondaire sera donc pratiquement dans les conditions de focalisation, l'angle maximum qu'une impulsion peut prendre avec une direction [110] est de 35° et l'angle moyen de 24°, pratiquement toute leur énergie sera focalisée suivant les directions [110]. Ce schéma n'est évidemment qu'approximatif, car la nature du potentiel entre 50 et 500 V est mal connue. Nous voyons cependant ici l'inconvénient de ne pas tenir compte d'une variation possible de la forme du potentiel très importante pour expliquer les résultats expérimentaux. C'est également l'inconvénient majeur des méthodes de Monte-Carlo appliquées à ce genre d'étude, dû à la difficulté d'introduire ce potentiel variable. Malgré tout, un résultat récent [86] a montré que le potentiel de sphère dure où le potentiel de Bohr seul ne permettait pas d'expliquer les résultats expérimentaux.

e) Distribution de la longueur des focusons

Nous venons de voir que ce problème est très complexe parce qu'il doit tenir compte, et des pertes d'énergie et de la répartition des fautes d'empilements, et même des dislocations ainsi que de l'orientation du faisceau d'ions. Or, il existe encore un autre phénomène dont nous n'avons jusqu'à présent pas parlé. Il s'agit de la création de lacunes dont la durée de vie est très longue (les interstitiels qui sont produits étant rapidement éliminés car ils diffusent très vite). Si une lacune a peu d'influence sur le bombardement ionique, un amas de lacunes peut en avoir une très grande : Castaing et Jouffrey[30] ont montré la présence de tels amas qui semblent être un phénomène assez général. Dans de tels amas, peuvent venir se loger les neutres incidents.

Nous ne faisons que signaler ce phénomène qui est encore très mal connu et nous allons maintenant comparer ces différentes hypothèses avec les données expérimentales.

5° *Comparaison des résultats avec l'expérience*

Nous montrerons successivement que l'influence de la direction des ions, du plan superficiel et de la densité des ions est en accord avec la théorie précédente.

a) Influence de la direction d'attaque des ions et du plan superficiel.

Nous avons rassemblé dans le tableau 4 les plans révélés pour les différentes directions des ions déterminés à partir des considérations théoriques précédentes. On voit, par comparaison avec les tableaux 2, que l'accord est très bon. Signalons que la divergence du faisceau est déjà importante et peut intervenir pour modifier l'aspect de l'attaque. Il serait donc préférable d'utiliser une source à faisceau parallèle comme nous l'avons indiqué au premier paragraphe.

b) Influence de la densité.

Nous avons vu que la densité intervenait pour modifier l'aspect des figures en augmentant la longueur des directions [110] sans modifier la nature des plans qui sont révélés. Plusieurs mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer cette influence.

Calculons la probabilité pour que deux ions tombent en même temps à une distance inférieure à la distance moyenne des focusons. On ne pourra alors plus négliger l'interaction entre ces deux ions. (On suppose pour faire ce calcul, qu'il y a interaction lorsque deux ions tombent à une telle distance dans un laps de temps inférieur à 10^{-8} s.). On suppose de plus une distribution uniforme des ions dans le temps et dans l'espace ; on obtient

TABLEAU IV

π	α	$\vec{T}$	$\overleftarrow{F'}$ γ	f_i β_1	β_2	β_3	Plans $(\vec{I}\,\vec{f_i})$ $(\vec{\sigma_2})$			Intersection $\vec{t_i}$ de $\vec{I}\,\vec{f_i}$ et plan π	
(210)	30°	[1̄20]		78°			(001)			[1̄20]	
(210)	45°	[1̄20]		78°	78°		(011)	(01̄1)			
(210)	75°	[1̄20]	12°	82°	82°		(011)	(01̄1)			
(210)	90°		20°	11°34'	11°34'	11°34'	(001)	(011)	(01̄1)	[1̄20]	
(210)	75°	[001̄]		84°			(1̄11)				
(210)	45°	[001̄]	19°	85°			(01̄0)			[001]	
(210)	30°	[001̄]		78°	72°		(1̄11)	(010)		[001]	
(001)	30°	[1̄00]	15°	75°			(010)			[1̄00]	
(001)	45°	[100]	0°	90°			(010)			[100]	
(001)	75°	[100]		80°	80°		(1̄10)	(1̄10)		[1̄10]	[110]
(001)	90°			90°	90°		(1̄10)	(110)		[1̄10]	[110]
(001)	75°	[110]		90°	85°		(1̄10)	(110)		[1̄10]	[110]
(001)	45°	[110]		90°	80°	80°	(1̄11)	(1̄10)	(1̄10)	[1̄10]	[110]
(001)	30°	[110]		90°	88°	88°	(01̄1)	(1̄01)	X	[1̄10]	[100]
(110)	30°	[001]		90°			(1̄11)			[1̄10]	
(110)	45°	[001]		90°	80°	80°	(1̄11)	(01̄1)	(1̄10)	[1̄10]	[001]
(110)	75°	[001]	15°	90°			(001)			[1̄10]	
(110)	90°		0°	90°			(001)			[1̄10]	
(110)	75°	[110]	15°	90°			(001)			[110]	
(110)	45°	[1̄10]		90°	90°		(101)	(1̄01)		[1̄11]	
(110)	30°	[1̄10]		79°	79°		(101)	(101)		[1̄11]	
(111)	30°	[321]		85°	80°		(111)	X		[1̄10]	
(111)	45°	[321]		82°			(001)			[1̄10]	
(111)	75°	[321]		77°	77°		(100)	(111)		[011]	[101]
(111)	90°			90°	90°	90°	X ⊥ (110)	Y ⊥ (110)	Z ⊥ (110)	[01̄1] [101]	[110]
(111)	75°	[1̄10]	24°	82°	80°		(1̄11)	(101)		[101]	
(111)	45°	[1̄10]	22°	78°			(1̄11)			[1̄01]	
(111)	30°	[1̄10]		90°			(1̄11)			[1̄01]	

alors, par seconde et pour une densité de l'ordre de 1 μ A/mm^2 une probabilité de l'ordre de 10^{-3}.

En admettant que ce phénomène se conserve au cours du temps, au bout de trois heures, on obtiendra une distribution de Poisson (voisine d'une loi de Gauss) du nombre de chocs d'ions que nous appellerons simultanés, autrement dit du nombre de focusons qui compose la longueur que nous avons appelée une pseudo-période, c'est-à-dire que nous obtiendrons bien une distribution logarithmo-normale pour cette longueur.

Dans ce processus, on ne préjuge pas du mécanisme d'interaction qui peut très bien faire intervenir la formation de lacunes, laquelle est un phénomène également additif. On pourrait également supposer que deux domaines de déplacement se rejoignent sous l'action conjuguée du bombardement et du phénomène de tension superficielle.

Mais nous penchons plutôt pour la première hypothèse, car les expéditions faites à haute température (vers 600°) montrent une augmentation de la pseudo-période.

Il a fallu cependant dans les deux cas envisager un phénomène d'additivité, c'est-à-dire supposer que les attaques des différents ions produisaient des figures qui n'étaient pas détruites au cours d'un bombardement ultérieur. Or, le bombardement ionique devrait attaquer d'une façon uniforme, même dans le cas de la focalisation de chocs. Il faut donc supposer, dans tous les cas, une espèce de germination des figures d'attaque qui permet d'expliquer ensuite la croissance par des considérations de forces de liaison [82].

Ces défauts ne peuvent être que des défauts linéaires ou des amas de lacunes, car une lacune unique n'aurait pas suffisamment d'influence pour modifier le processus du bombardement. Des ségrégations d'impuretés peuvent également produire un effet notable qui devient alors visible au microscope optique. Si ces impuretés sont fixées sur les dislocations, on comprend que l'attaque ionique puisse les révéler.

Longueur des focusons

D'après ce que nous venons de voir, la pseudo-période est proportionnelle à $\sqrt{p^2 + l^2}$ (figure 66) avec p : pénétration maximale moyenne conduisant à la pulvérisation ; l : longueur moyenne des focusons. En supposant que k, facteur de proportionnalité, est constant pour un même plan superficiel et pendant le même temps de bombardement, ce qui semble physiquement acceptable et n'est pas infirmé par l'expérience, on peut mesurer p et l. Sous incidence normale, la pseudo-période est égale à $k\,l$ (k entier positif apparaît comme un coefficient de grandissement et ne dépend que de la densité dans les conditions expérimentales).

Malgré les erreurs de mesures, la dispersion des valeurs et surtout l'incertitude sur la constance de la densité ionique, la mesure de la longueur moyenne des focusons est assez précise et c'est finalement l'incertitude sur le grandissement du microscope électronique qui limite la précision de cette méthode.

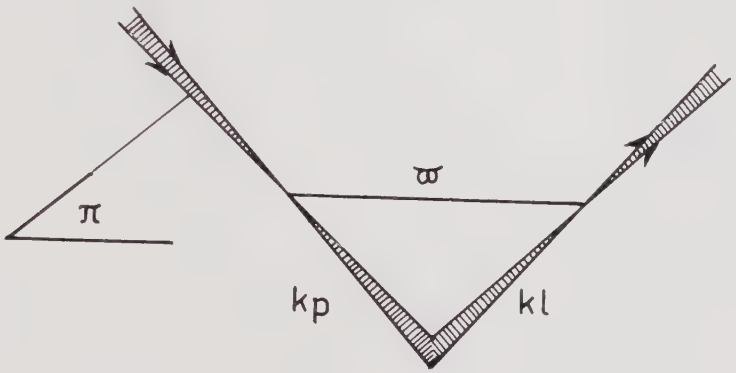


Fig. 66

Schéma reliant la pseudo-période à la longueur moyenne du focuson et à la longueur moyenne de pénétration conduisant à la pulvérisation.

TABLEAU V

π	α	ω $\times$ 23 000	Erreur sur $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$	$tg\,\varphi = \frac{l}{p}$ calculée	$\sqrt{\frac{1}{tg^2\varphi} + 1}$ mesurée	$\sqrt{\frac{1}{tg^2\varphi} + 1}$ calculée	$k\,l$ et l_1	$tg\,\varphi$ mesurée	ρ en Å	k	l	$kl \cos\varphi$
(110)	90°	2,16	0,07				940 ± 30 Å			14	67 ± 2 Å	
(110)	30°	3,90	0,15	$1/\sqrt{3}$	1,82 ± 0,08	2 ± 1		0,66	101	14		800 Å
(110)	45°	5,47	0,30	1	2,56 ± 0,15	1,4 ± 0,6		0,42	160	14	65 ± 1 Å	950 Å
(110)	75°	2,20	0,17	3,73	1,02 ± 0,10	1 ± 0,4		4,98	16	14		250 Å
(001)	90°	1,18	0,02				513 ± 9 Å		8		65 ± 1 Å	
(001)	30°	3,90	0,12	$1/\sqrt{3}$	3,30 ± 0,10	2 ± 1		0,32	200	8		450 Å
(001)	45°	1,80	0,07	1	1,52 ± 0,07	1,4 ± 0,6		0,87	75	8		500 Å
(001)	75°	1,59	0,05	3,73	1,34 ± 0,06	1 ± 0,4		1,12	58	8		150 Å
(111)	90°	2,63	0,12				1 140 ± 50 Å			18	64 ± 3 Å	
(111)	30°	6,04	0,25	$1/\sqrt{3}$	2,2 ± 0,2	2 ± 1		0,51	126	18		1 100 Å
(111)	45°	5,71	0,28	1	2,1 ± 0,2	1,4 ± 0,6		1,02	63	18		1 000 Å
(111)	75°	5,10	0,25	3,73	1,9 ± 0,2	1 ± 0,4		0,61	105	18		300 Å

Nous avons rassemblé, dans le tableau 5, l'ensemble des résultats. Pour calculer la valeur de l, on cherche le plus grand commun diviseur l_1, de la valeur de la pseudo-période sous incidence normale ($\omega = k.l$). La valeur de k est alors un multiple de l'entier qui reste dans le développement en facteur premier de la pseudo-période (ou l'entier lui-même). En formant le produit $kl \cos \varphi$ qui représente la profondeur du relief et en calculant les valeurs de p, on détermine de façon univoque la valeur de k. p_{max} *doit en effet être considéré comme constant et égal environ à* 20 *mailles atomiques*, si on tient compte de sa variation avec l'angle d'attaque des ions.

Le grandissement du microscope étant connu à 10 % près dans nos expériences, la longueur moyenne du focuson dans l'argent est de 130/2 = 65 Å.

$$65 \text{ Å} \pm 5 \text{ Å}$$

Des expériences plus précises auraient surtout l'avantage de nous renseigner sur la validité de l'hypothèse concernant la constance de k entier positif.

CONCLUSION

Nos résultats peuvent se résumer comme suit :

Lorsqu'on étudie la pulvérisation cathodique d'un métal, il faut d'abord s'assurer que les conditions sont telles que ni l'oxydation du métal, ni les phénomènes de distorsion du réseau ou de redéposition ne sont à craindre.

Dans le cas où ces phénomènes n'interviennent pas, on doit procéder, en général, à une étude de la saturation de la cible par l'ion incident. Dans le cas des gaz rares lourds, cette étude n'est pas nécessaire, et la pulvérisation cathodique procède du phénomène d'attaque sélective.

Nous avons étudié ce type d'attaque en introduisant deux méthodes :

a) L'une de ces méthodes est basée sur la diffraction électronique et permet l'étude de l'orientation des plans qui sont révélés après attaque. Elle permet également d'atteindre le potentiel moyen du cristal bombardé.

b) L'autre méthode qui est une méthode statistique de mesure des longueurs effectuées permet de déterminer une grandeur physique que nous avons appelée « pseudo-période » et qui varie avec l'état d'écrouissage du cristal; elle dépend de la longueur d'un focuson qui est la chaîne de transmission de l'énergie le long des directions de densité maximale et fournit une mesure de la longueur moyenne du focuson. Cette méthode révèle également une variation notable du potentiel d'interaction des atomes entre 50 et 500 eV, et conduit à admettre que les figures d'attaque se forment sur les défauts linéaires ou les amas de lacunes.

La présence de différents plans d'indices simples montre une interaction entre les différents atomes, que nous avons interprétée par une interaction entre focusons basée sur un processus de résonance des phonons.

L'importance des phénomènes de focalisation, c'est-à-dire le nombre de focusons dans le processus d'attaque sélective, nous a conduit à construire un appareil de métallographie qui puisse tirer parti de ces possibilités. Il devient ainsi possible d'étudier et d'observer les effets du bombardement aussi bien par diffraction électronique que par microscopie optique, la cible pouvant en outre être chauffée au cours de l'attaque.

Laboratoire de rayons X du C.N.R.S.
Bellevue (S.-et-O.).

ANNEXE I

D'après la théorie de Kato, les vecteurs déplacements après réfraction d'un faisceau d'électrons à travers un prisme s'obtiennent en considérant en théorie dynamique l'interférence de deux ondes dans le cristal. Dans un système de coordonnées défini par l'axe normal $\vec{n}$ au plan cristallin qui produit la réflexion, l'axe $\vec{\xi}$ intersection de ce plan avec le plan d'incidence des électrons, et l'axe $\vec{\varphi}$ normal aux deux précédents, on obtient les deux composantes η et φ en projetant le vecteur déplacement donné par :

$$\vec{a} = \left[-\frac{V_o}{2V} \pm \left(\frac{V_{hkl}}{2V} \right) \sqrt{1 + \rho r} \right]$$

$$\left(\frac{\vec{n_2}}{\cos \chi_1} - \frac{\vec{n_1}}{\cos \chi_2} \right) - \theta \Delta \theta' \left(\frac{\vec{n_1}}{\cos \chi_1} + \frac{\vec{n_2}}{\cos \chi_2} \right)$$

où ρ est l'erreur de résonance; $\Delta\theta$ la déviation de la tache par rapport à l'angle de Bragg θ; V_{hkl} les coefficients du développement en série de Fourier du potentiel; V_o le potentiel interne moyen; V le potentiel accélérateur des électrons; χ_1 et χ_2 les angles que font n_1 et n_2 (normales orientées vers l'extérieur aux faces d'entrée et de sortie) avec la direction du faisceau d'électrons.

Approximations

On peut, pour les taches centrales, négliger ρ et nous avons vu que $\Delta\theta = 0$ (le point d'intersection des élongations coïncide avec la tache de Bragg donnée en théorie cinématique). Donc :

$$\vec{a} = \left(\frac{-V_o \pm V_{hkl}}{2\nu}\right)\left(\frac{\vec{n_2}}{\cos\chi_1} - \frac{\vec{n_1}}{\cos\chi_2}\right)$$

pour la tache (000) :

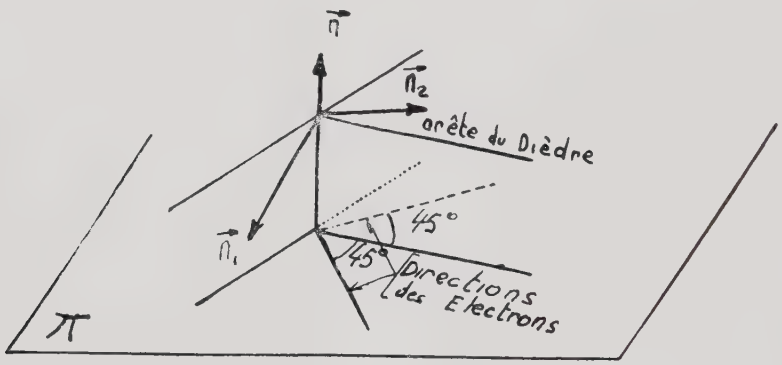
$$\vec{a} = \frac{V_o}{V}\left(\frac{\vec{n_1}}{\cos\chi_1} - \frac{\vec{n_2}}{\cos\chi_2}\right)$$

Deuxième remarque :

Lorsque l'un des plans limitant le dièdre est sensiblement parallèle au faisceau électronique, cos χ_1 est très petit et $\vec{n_1}/\cos\chi_1$ est un vecteur très grand; alors $\vec{n_2}/\cos\chi_2$ est négligeable et le vecteur déplacement sera parallèle à la normale. L'élongation correspondante aura la direction de la projection sur le plan réciproque de cette normale.

Troisième remarque :

Lorsqu'une arête parallèle au plan superficiel fait un angle de 45° avec deux traces du faisceau électronique normales entre elles (ces traces sont pratiquement confondues avec le faisceau électronique lui-même), on a, entre χ_1 et χ_2 et χ'_1 et χ'_2 (angles entre ces directions et les normales aux faces limitant les dièdres), les égalités : $\chi_1 = \chi'_1$; $\chi_2 = \chi'_2$. (symétrie plane de la figure ci-contre). Dans ces conditions, le vecteur déplacement est le même dans les deux cas et l'élongation correspondante fait le même angle avec la normale au plan superficiel.



D'autre part, l'axe $\vec{\xi}$ est confondu avec la direction des électrons, donc les composantes de $\vec{a}$ sont parallèles au plan réciproque, l'une des directions est parallèle à la normale $\vec{n}$ au plan superficiel et l'autre à la ligne d'ombre.

Première remarque :

$\frac{n_1}{\cos\chi_1} - \frac{n_2}{\cos\chi_2}$ représente un vecteur normal à la direction de l'arête du dièdre défini par un vecteur tel que $\vec{n_1} \wedge \vec{n_2}$. L'élongation que l'on observe est la projection du vecteur déplacement sur le plan réciproque.

Cas général

Pour obtenir une détermination de l'orientation d'une arête dans le cas général, on peut procéder de la façon suivante :

On commence par déterminer la direction $\vec{l}$ du vecteur unitaire parallèle à l'intersection du plan N défini par les deux normales $\vec{n_1}$ et $\vec{n_2}$ avec le plan superficiel, et l'angle Γ entre ces deux plans. Puis, on détermine les angles α et β entre ces normales et la direction $\vec{l}$.

1° *Détermination de l'angle* Γ *et de la direction* $\vec{l}$

La figure ci-dessous suppose le problème résolu et représente les différentes directions et les différents plans.

Soit une direction Δ quelconque définie dans le plan superficiel π par l'angle qu'elle fait avec la direction $\vec{l}$. On suppose qu'il s'agit d'une direction du faisceau électronique. Dans le triangle sphérique $\vec{\Delta}, \vec{l}, \vec{n_1}$ (ou $\vec{n_2}$) on a la relation :

$$\cos \chi_1 = \cos \alpha \cos \delta + \sin \alpha \sin \delta \cos \Gamma$$
$$\cos \chi_2 = \cos \beta \cos \delta + \sin \beta \sin \delta \cos \Gamma$$

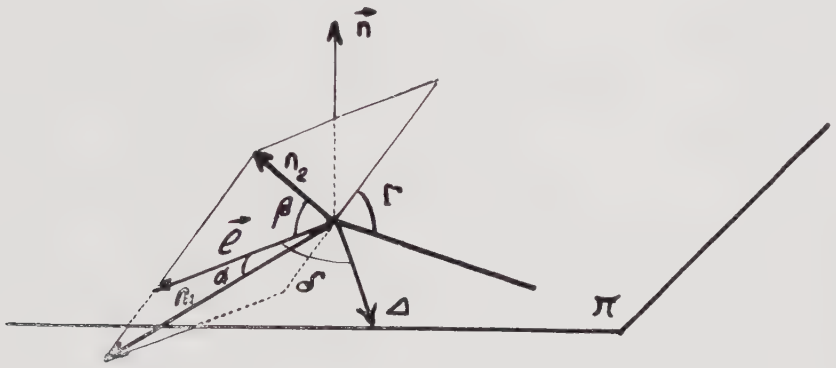
Les projections de $\vec{a}$ sur le plan perpendiculaire aux électrons sont alors :

$$\vec{a} = \vec{n_1}/\cos \chi_1 - \vec{n_2}/\cos \chi_2$$

$$\begin{cases} \vec{n_1} \cdot \vec{\varphi}/\cos \chi_1 - \vec{n_2} \cdot \vec{\varphi}/\cos \chi_2 \\ \vec{n_2} \cdot \vec{n}/\cos \chi_1 - \vec{n_2} \cdot \vec{n}/\cos \chi_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \vec{n_1} \cdot \vec{\varphi} \cos \chi_2 - \vec{n_2} \cdot \vec{\varphi} \cos \chi_1 \\ \vec{n_1} \cdot \vec{n} \cos \chi_2 - \vec{n_2} \cdot \vec{n} \cos \chi_1 \end{cases}$$

en supposant χ_1 et χ_2 $\frac{\pi}{2}$ ce qui est réalisé dans le cas général.



Soit $\vec{\varphi}$ le vecteur unitaire parallèle à l'intersection du plan perpendiculaire aux électrons avec le plan superficiel (ligne d'ombre) ; on a la relation suivante dans le triangle sphérique $\vec{\varphi}, \vec{l}, \vec{n_1}$ (ou $\vec{n_2}$)

$$\vec{n_1} \cdot \vec{\varphi} = \cos \left(\delta + \frac{\pi}{2}\right) \cos \alpha + \sin \alpha \sin \left(\delta + \frac{\pi}{2}\right) \cos \Gamma$$

ou :

$$\vec{n_1} \cdot \vec{\varphi} = \sin \delta \cos \alpha - \sin \alpha \cos \delta \cos \Gamma$$
$$\vec{n_2} \cdot \vec{\varphi} = \sin \delta \cos \beta - \sin \beta \cos \delta \cos \Gamma$$

On trouve facilement que :

$$\vec{n_2} \cdot \vec{n} = \sin \beta \sin \Gamma$$
$$\vec{n_1} \cdot \vec{n} = \sin \alpha \sin \Gamma$$

triangle sphérique : $\vec{n}, \vec{l}, \vec{n_1}$ (ou $\vec{n_2}$)

Le calcul des composantes s'effectue simplement et l'on trouve :

$$\vec{a} \begin{cases} \sin (\alpha - \beta) \sin \Gamma \cos \delta \\ - \sin (\alpha - \beta) \cos \Gamma \end{cases}$$

Si φ est l'angle entre l'élongation et la normale à la ligne d'ombre, c'est-à-dire la normale à la surface, on a la relation :

$$\operatorname{tg} \varphi = - \operatorname{tg} \Gamma \cos \delta$$

ou

$$\boxed{\operatorname{tg} \Gamma = - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \delta}}$$

Cette relation très simple nous montre qu'il est possible de déterminer δ et Γ en effectuant seulement trois mesures d'angle : deux mesures de φ et une mesure de l'angle azimutal entre les deux positions du faisceau électronique.

Si φ_1, φ_2 et u sont ces trois valeurs, nous avons la relation :

$$\cos \delta / \mathrm{tg}\ \varphi_1 = -\cos (\delta + u) / \mathrm{tg}\ \varphi_2$$

qui se met sous la forme :

$$\mathrm{tg}\ \delta = \frac{\cos u\ \mathrm{tg}\ \varphi_1 - \mathrm{tg}\ \varphi_2}{\mathrm{tg}\ \varphi_1 \sin u} \qquad (2)$$

Cas particulier

Si $u = \pi/2$, la relation (2) devient :

$$\mathrm{tg}\ \delta = \frac{\mathrm{tg}\ \varphi_2}{-\mathrm{tg}\ \varphi_1} \qquad (2')$$

2° *Détermination des angles α et β*

On se sert des relations donnant cos χ_1 et cos χ_2 en se plaçant dans le cas particulier de la remarque n° 2, c'est-à-dire pour une direction des électrons sensiblement normale à la direction $\vec{n}_1$ par exemple.

$$\cos \chi_1 = 0 = \cos \alpha \cos \delta_1 + \sin \alpha \sin \delta_1 \cos \Gamma$$

ou $$\mathrm{tg}\ \alpha = 1/\mathrm{tg}\ \delta_1 \cos \Gamma.$$

En plaçant la direction du faisceau d'électrons parallèle à cette direction, on obtiendra la projection de la normale sur le plan perpendiculaire à cette direction par une construction géométrique simple; on pourra alors déterminer la position de la normale. On fera de même pour l'autre direction.

Le problème est ici de déterminer cette direction définie par l'angle δ_1, donc de déterminer cet angle. Or, au voisinage de cette position, la tangente de l'angle varie comme la projection de $\vec{n}_1$ sur la ligne d'ombre : ou encore : $d(\mathrm{tg}\ \varphi)/d\ \delta$ varie comme

$$\sin \delta - k \cos \delta \text{ avec } k = \mathrm{tg}\ \alpha \cos \Gamma.$$

On peut donc théoriquement déterminer les deux régions dans lesquelles on a une telle variation et par suite déterminer α et β. En fait, des considérations sur l'inclinaison du plan N et sur l'aspect des micrographies électroniques permettront rapidement de déterminer ces régions, et par approximations successives, d'obtenir une valeur de k avec une bonne approximation. On voit donc par cette analyse qu'un plan peut être déterminé avec une simple variation azimutale de la direction des électrons.

ANNEXE II

Nous avons vu que, pour un focuson déjà formé, la variation de Λ avec l'énergie est faible; on peut alors supposer Λ constant. L'énergie transportée par un focuson est donnée par

$$\mathrm{I} \begin{cases} \theta_n = \theta_{n1}\ \Lambda\ [1 + (\Lambda + 1)/2\ \theta^2_{n-1}] \\ E_n / E_{n-1} = 1 - (\Lambda + 1)^2\ \theta_n^2 \end{cases}$$

On pose $\Lambda = 1 - \eta$; η petit et constant que l'on assimile mathématiquement à un infiniment petit. En réalité, d'après Silsbee, η peut prendre la valeur 0,2. Alors l'angle θ_f est un infiniment petit qui est relié à η par

$$1 - 4 \sin^2 \theta_f/2 = \Lambda$$

ou

$$\theta^2_f = \eta .$$

Le système d'équations I devient en négligeant les infiniments petits d'ordre supérieur à 1

$$\mathrm{I'} \begin{cases} \theta_n = \theta_{n-1} (1 + \theta^2_{n-1} - \eta)\ (1) \\ E_n/E_{n-1} = 1 - 4\ \theta^2_{n-1} \end{cases}$$

La première équation peut se mettre sous la forme:

$$(\theta_n - \theta_{n-1}) / \theta_{n-1} = \theta^2_{n-1}$$

ou encore :

$$\frac{\Delta \theta_{n-1}}{\theta_{n-1}} = \eta - \theta^2_{n-1}$$

or $\theta_{n-1} \to o$ et $\frac{\Delta \theta_{n-1}}{\theta_{n-1}} \to \eta$

en restant toujours plus petit que η. On peut

dans ces conditions écrire l'équation (1) sous la forme $d\theta/\theta = \eta - \theta^2$, qui est vraie quel que soit n, ou $\dfrac{d\theta}{\theta(\eta - \theta^2)} = 1$. θ_0 étant l'angle initial (après le dixième choc $\dfrac{\eta}{\theta^2_0}$ est voisin de 2) si l'on fait la somme de ces expressions pour n valeurs, on a :

$$\sum \frac{d\theta}{\theta(\eta - \theta^2)} = n$$

On peut remplacer le signe Σ par une intégration de l'intégrale de Stielges correspondante

$$\int_{\theta_n}^{\theta_0} \frac{d\theta}{\theta(\eta - \theta^2)} = n$$

et l'on trouve :

$$\theta^2_n = \frac{-e^{-2\eta n}}{1 - e^{-2\eta n} - \eta/\theta^2_0}$$

Si l'on pose $a = 1/(1 - \eta/\theta^2_0)$, θ^2_n peut encore s'écrire :

$$\theta^2_n = \frac{-a\, e^{-2\eta n}}{1 - a\, e^{-2\eta n}}$$

Si $u = a\, e^{-2\eta n}$ $\qquad \theta^2_n = \dfrac{u}{1-u}$

Nous voyons que u varie très vite avec n, pour un η et un θ_0 donnés.

Pour $\eta = 0{,}1$ et $\theta_0 = 10°$ qui sont des valeurs raisonnables; $a = -1$; on peut alors négliger à partir de $n > 10$, les termes d'ordre supérieur à 1, et écrire $\theta^2_n = u(1 + u)$ en faisant une erreur inférieure à 1/100.

En effectuant les mêmes approximations, on trouve que si E_0 est l'énergie initiale de la chaîne

$$\frac{E_n - E_0}{E_0} = -4\,\theta^2_n - 1.$$

Si l'on cherche la perte d'énergie à partir de $n = 10$, on peut tenir compte de l'approximation précédente et l'on trouve :

$$\frac{\Delta E}{E_0} = a\, e^{-20\eta}\,(2 + e^{-20\eta});$$

ou

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 2\, a\, e^{-20\eta} = 2\, u.$$

Pour $\eta = 0{,}1$ et $\theta_0 = 10°$, $2\,u = 1/30$.

La perte d'énergie est donc de 1/30 de l'énergie initiale lorsque l'on considère le focuson à partir du dixième atome. Elle est négligeable vis-à-vis des pertes d'énergie par interaction entre focusons. L'analyse des dix premiers chocs est par contre beaucoup plus délicate car la nature exacte du potentiel est mal connue. Il semble cependant peu vraisemblable que cette perte soit supérieure à 10 ou 20 %.

RÉFÉRENCES

1. J. Pluecker. — *Pogg. Ann.*, 103 (1958), 88.

2. G. K. Wehner. — Advances in electronics and electrons physics, 59 (1955), 239.

3. P. Haymann et H. Gervais. — Colloque du C.N.R.S sur le « Bombardement ionique » (sous presse).

4. C. Fert. — Comptes rendus, 238 (1954), 333.

5. J.-J. Trillat. — *Journ. Chimie Phys.* (1956), 570.

6. J.-J. Trillat et H. Gervais. — « Le Vide », n° 72 (1957), 413.

7. M. von Ardenne. — Tabellen der Electronenphysik, Ionenphysik und Ubermikroskopie. Deutscher Verlag, Berlin (1956).

8. G. Tamann. — Zeit. anorg. Chem., III (1920), 78.

9. M. J. Guseva. — Fiz. Tver. Tela, vol. 1, n° 10 (1959), 1540.

10. O. Almen et G. Bruce. — Nucl. Inst. and Meth., II (1961), 257.

11. N. Colombie. — Comptes rendus (1961), 2108.

12. D. E. Bradley. — Brit. J. App. Phys., 10 (1959), 198.

13. O. C. Yonts, C. E. Normand, Harrison Don E. jr. — *Journ. of Appl. Phys.*, vol. 31, n° 3 (1960), 447.

14. P. Haymann et C. Lecomte. — Comptes rendus, 250 (1960), 530.

15. O. C. Yonts et Don E. Harrison jr. — *Journ. of App. Phys.*, vol. 31, n° 3 (1960), 447.

16. J. T. Weber, C. Olsen, D. D. Whyte. — U.S. Atomic Ener. Comm. Report. 1, 1510217 (1959), 23.

17. K. Mihama. — Thèse de l'Université de Paris, 248 (1959), 2827, mars (1960).

18. C. Sella et J.-J. Trillat. — *Revue de Métallurgie*, IV (n° 2) (1959).

19. P. Haymann. — Comptes rendus, 248 (1959), 2472.

19. J. Bardolle et J. Benard. — Comptes rendus, 232 (1951), 231.

21. J. Benard, F. Grunlund, J. Oudar, M. Duret. — *Zeit für Elek.*, v. 63, n° 7 (1959), 799.

22. Hondros et J. Benard. — Colloque du C.N.R.S. sur le « Bombardement ionique » (sous presse) (1962).

23. W. J. Moore. — Même référence que (22).

24. P. Haymann. — *Rev. Métal.*, LVIII, n° 1 (1961) 73.

25. A. A. Hendrickson et E. S. Machlin. — *Act. Met.*, 3, n° 1 (1955), 64.

26. H. S. Carslaw et J. C. Jaeger. — Conduction of Heat in solids. Oxford University press (1947).

27. M. Denoux. — Comptes rendus, 252 (1961).

28. P. K. Rol. — Thèse Amsterdam (1960).

29. K. Thommen. — *Zeit. für Phys.*, vol. 151 (1958), 144.

30. J.-J. Trillat et K. Mihama. — Comptes rendus 248 (1959), 2827.

31. J.-J. Trillat, N. Terao, L. Tertian, H. Gervais. — *Journ. Phys. Soc. of Japan*, 11 (1956), 406.

32. J.-J. Trillat, L. Tertian, N. Terao. — Journal du C.N.R.S., n° 43 (1958), 156.

33. G. J. Ogilvie. — *Journ. Phys. Chem. Solids*, vol. 10 (1959), 222.

34. R. Castaing et P. Laborie. — Comptes rendus, 237 (1953), 1330.

35. R. Castaing et B. Jouffrey. — Comptes rendus, 252 (1961), 2696.

36. P. Haymann. — *Journ. de Chim. Phys.*, n° 50 (1960), 572.

37. A. D. Le Claire et A. H. Rowe. — *Rev. Metal.*, 52 (1955), 94.

38. V. Levy, A. Kirianenko, G. Brebec, Y. Adda. — Comptes rendus Sc. 252 (1961), 876.

39. W. J. Moore. — Communication du Colloque sur le « Bombardement ionique » (sous presse).

40. F. Grunlund et W. J. Moore. — *Journ. Chem. Phys.*, 31 (1959), 1132.

41. F. Grunlund et W. J. Moore. — *Journ. Chem. Phys.*, 32 (1960), 1540.

42. O. Almen et G. Bruce. — Nucl. Inst. and Metholds, II (1961), 279.

43. G. K. Wehner, N. Laegreid, B. Meckel. — *Journ. Appl. Phys.*, 30 (1959), 374.

44. F. Keywell. — *Phys. Rev.*, 97 (1955), 1161.

45. P. K. Rol, J. M. Fluit et J. Kistemaker. — Proceedings of the symposium on isotope Separation, Amsterdam, ch. 60 (1957), 657.

46. R. Castaing et J. Lenoir. — Comptes rendus, 232 (1951), 231.

47. C. Cassignol et G. Ranc. — Comptes rendus, 248 (1959), 1988.

48. K. Mihama. — Congrès de Microscopie Electronique, Berlin (1958).

49. R. L. Cunningham, P. Haymann, C. Lecomte, W. J. Moore, J.-J. Trillat. — *Journ. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 5 (1060), 1839.

50. F. C. Hull, R. L. Anderson. — Scient. paper, 6, 94, 402, 11, p. 2.

51. A. Ladage. — *Zeit für Phys.*, vol. 144 (1956), 354.

52. T. Yamaguchi. — Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 12 (1930), 205.

53. V. F. G. Tull. — Proc. Roy. Soc., A, 206 (1951), 232.

54. B. S. Miyake, K. Kihora, N. Takagi. — *Acta Cryst.*, 7 (1954), 393.

55. R. Uyeda, S. Takagi, H. Hagihara. — Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 23 (1941), 1049.

56. M. von Laue. — *Ann. d. Phys.*, 26, 5 (1936), 55.

57. S. Miyake. — Sc. Pap. I.P.C.R., 34 (1938), 565.

58. G. Honjo. — *Journ. Phys. Soc. Japan*, 8 (1953), 776.

59. M. Watanabe. — *Journ. Phys. Soc. Japan*, vol. 12, 8 (1957), 874.

60. L. Sturkey. — *Phys. Rew.*, 73 (1948), 183.

61. N. Kato. — *Journ. Phys. Soc. Japan*, 7 (1952), 397.

62. G. Honjo, K. Mihama. — *Journ. Phys. Soc. Jap.*, 9 (1954), 184.

63. P. Haymann et K. Mihama. — Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microsc., Delft, vol. 1 (1960), 253.

64. G. K. Wehner. — *Phys. Rew.*, 102 (1956), 690.

65. B. E. Yurasova. — *J. T. P.*, vol. 28, n° 9 (1958).

66. B. B. Meckel, R. A. Swalin. — *Journ. Appl. Phys*,. vol. 30 (1959), n° 1.

67. A. Masin, V. Havel. — *Acta Phys.* Acad. Sc. Hung., vol. 9, n° 47 (1954).

68. B. E. Yurasova, E. A. Pavlocka, H. A. Tiamounina, A. A. Predvoditelev. — *Krist.*, 5, vol. 3 (1960), 1437.

69. C. H. Townes. — *Phys. Rew.*, 65 (1944), 319.

70. R. Seeliger, T. Sommermeyer. — *Zeit. für Phys.*, 93 (1934), 692.

71. A. J. W. Moore. — *Acta Metal.*, 6 (1958), 293.

72. R. H. Silsbee. — *Journ. Appl. Phys.*, vol. 28, n° 11 (1957).

73. Y. Rocard. — Thermodynamique, Masson, Paris (1952).

74. R. E. Marshak. — *Rewiews of Modern Phys.* vol. 19, n° 3 (1947), 185.

75. Don E. Harrison jr. — Phys. Rew., vol. 102, n° 6 (1956), 1473.

76. Don E. Harrison jr. — *Journ. Chem. Phys.*, vol. 32, n° 5 (1960), 1336.

77. D. T. Goldman, A. Simon. — *Phys. Rew.*, 111 (1958), 383.

78. G. Leibfried. — *Journ. Appl. Phys.*, vol. 3, n° 9 (1959), 1388.

79. J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard. — *Phys. Rew.*, vol. 120, n° 4 (1960), 1229.

80. E. M. Baroody. — *Phys. Rew., vol.* 124, n° 3, (1961), 745.

81. F. Seitz, F. S. Koehler. — Solid State Physics, vol. 2 (1956), 305.

82. D. E. Harrison jr, G. D. Magnuson. — *Phys. Rew.*, vol. 122, n° 5 (1061), 1421.

83. H. R. Paneth. — *Phys. Rew.*, vol. 80, n° 4 (1950), 708.

84. J. Friedel. — Les dislocations, Gautier-Villars (1956).

85. M. W. Thompson. — Colloque du C.N.R.S. sur le « Bombardement ionique », Paris (sous presse).

86. M. T. Robinson, D. K. Holmes et O. S. Oen. — (Même référence).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE SECONDAIRE

Vu et Approuvé :
Paris, le 25 mai 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc Zamansky.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean Roche.

Imprimerie du Commerce - Saint-Germain-en-Laye